

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-162713

(43)Date of publication of application : 07.06.2002

(51)Int.Cl.

G03C 1/76

G03C 1/498

G03C 1/74

(21)Application number : 2000-359050

(71)Applicant : KONICA CORP

(22)Date of filing : 27.11.2000

(72)Inventor : GOTO SHIGETO

(54) HEAT DEVELOPABLE PHOTSENSITIVE MATERIAL AND ITS PROCESSING METHOD

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a heat developable photosensitive material which is good in black spots and fogging, excellent in adhesiveness, high in Dmax and contrasty, and its processing method.

SOLUTION: The processing method of the heat developable photosensitive material is characterized in that the heat developable photosensitive material, which has an image recording layer containing an organic acid silver, a silver halide, a binder, and a reducing agent on a supporting body, a back coating layer on the other face of the supporting body, and contains a polyurethane or a polyester of which the glass transition temperature (Tg) is -40° C to 50° C as the binder in the image recording layer or in the back coating layer, is processed by a heat developer at a conveying speed of 22 to 40 mm/sec.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-162713

(P 2 0 0 2 - 1 6 2 7 1 3 A)

(43) 公開日 平成14年6月7日(2002.6.7)

(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マコード (参考)
G03C 1/76	351	G03C 1/76	351 2H123
1/498	501	1/498	501
1/74	351	1/74	351

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全29頁)

(21) 出願番号	特願2000-359050 (P 2000-359050)	(71) 出願人	000001270 コニカ株式会社 東京都新宿区西新宿 1 丁目26番 2 号
(22) 出願日	平成12年11月27日 (2000. 11. 27)	(72) 発明者	後藤 成人 東京都日野市さくら町 1 番地コニカ株式会 社内
		F ターム (参考)	2H123 AB00 AB03 AB23 AB28 BA00 BA12 BA14 BA16 BA45 BA48 BC00 BC01 CB00 CB03 CB20

(54) 【発明の名称】 熱現像感光材料及びその処理方法

(57) 【要約】

【課題】 黒ボツやカブリが良好で接着性に優れ、Dm a x が高く硬調な熱現像感光材料およびその処理方法を提供する。

【解決手段】 支持体上に、有機酸銀、ハロゲン化銀、バインダー、還元剤を含有する画像記録層を有し、支持体の他方の面にバックコート層を有し、かつ該画像記録層または該バックコート層中にバインダーとしてガラス転移温度 (T g) が - 4 0 ℃ ~ 5 0 ℃ のポリウレタンまたはポリエステルを含有する熱現像感光材料を、熱現像機の搬送速度が 2 2 mm / s e c 以上 4 0 mm / s e c 以下で処理することを特徴とする熱現像感光材料の処理方法。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 支持体上に、有機酸銀、ハロゲン化銀、バインダー、還元剤を含有する画像記録層を有し、支持体の他方の面にバックコート層を有し、かつ該画像記録層または該バックコート層中にバインダーとしてガラス転移温度 (T_g) が -40℃～50℃ のポリウレタンまたはポリエステルを含有する熱現像感光材料を、熱現像機の搬送速度が 22mm/sec 以上 40mm/sec 以下で処理することを特徴とする熱現像感光材料の処理方法。

【請求項 2】 支持体上に、有機酸銀、ハロゲン化銀、バインダー、還元剤を含有する画像記録層を有し、支持体の他方の面にバックコート層を有し、かつ該画像記録層または該バックコート層中にバインダーとして脂肪族ポリエステルポリウレタンを含有する熱現像感光材料を、熱現像機の搬送速度が 22mm/sec 以上 40mm/sec 以下で処理することを特徴とする熱現像感光材料の処理方法。

【請求項 3】 バインダーが、 $-SO_3M$ 、 $-OSO_3M$ 、 $-PO(OM_1)_2$ 、および $-OPO(OM_1)_2$ 、(ここに、M は水素原子又はアルカリ金属を、M₁ は水素原子、アルカリ金属を表す) から選ばれる少なくとも 1 種の極性基を有することを特徴とする請求項 1 又は 2 記載の熱現像感光材料の処理方法。

【請求項 4】 バインダーがポリカプロラク톤を含有するポリエステルポリウレタンであることを特徴とする請求項 1 又は 2 記載の熱現像感光材料の処理方法。

【請求項 5】 支持体上に、有機酸銀、ハロゲン化銀、バインダー、還元剤を含有する画像記録層を有し、支持体の他方の面にバックコート層を有し、かつ該画像記録層または該バックコート層中にバインダーとしてガラス転移温度 (T_g) が -40℃～50℃ のポリウレタンまたはポリエステルを含有する熱現像感光材料において、支持体と該画像記録層および支持体と該バックコート層の少なくとも一方の間に下引き層を有し、該下引き層中にアクリル樹脂、ポリウレタン、ポリエステルから選ばれる少なくとも 1 種のバインダーを含有することを特徴とする熱現像感光材料。

【請求項 6】 請求項 5 記載の熱現像感光材料を、画像記録層の全バインダーの 50 質量% 以上がポリマーラテックスであり、溶媒の 30 質量% 以上が水である塗布液を支持体上に塗布乾燥して製造することを特徴とする熱現像感光材料の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、熱現像感光材料及びその処理方法に関し、更に詳しくは、支持体との接着性に優れ、D_{max} が高く、硬調な熱現像感光材料及びその処理方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来印刷製版や医療の分野では、画像形成材料の湿式処理に伴う廃液が、作業性の上で問題となっており、近年では環境保全、省スペースの観点からも処理廃液の減量が強く望まれている。そこで、レーザー・イメージセッターやレーザー・イメージャーにより効率的な露光が可能で、高解像度で鮮明な黒色画像を形成することができる写真用途の光熱写真材料に関する技術が必要とされている。この技術として、例えば、米国特許第 3,152,904 号、同 3,487,075 号及び D. モーガン (Morgan) による「ドライシルバ写真材料 (Dry Silver Photographic Materials)」(Handbook of Imaging Materials, Marcel Dekker, Inc. 第 48 頁, 1991) 等に記載されているように、支持体上に有機銀塩、感光性ハロゲン化銀粒子、還元剤及びバインダーを含有する熱現像感光材料が知られている。

【0003】 これらの熱現像感光材料は、熱現像処理にて写真画像を形成するもので、還元可能な銀源 (有機銀塩)、感光性ハロゲン化銀、還元剤及び必要に応じて銀の色調を抑制する色調剤を通常 (有機) バインダーマトリックス中に分散した状態で含有している。該熱現像感光材料は常温で安定であるが、露光後高温 (例えば、80℃～140℃) に加熱することで現像される。加熱することで有機銀塩 (酸化剤として機能する) と還元剤との間の酸化還元反応を通じて銀を生成する。この酸化還元反応は露光でハロゲン化銀に発生した潜像の触媒作用によって促進される。露光領域中の有機銀塩の反応によって生成した銀は黒色画像を提供し、これは非露光領域と対照をなし、画像の形成がなされる。この反応過程は、外部から水等の処理液を供給することなしで進行する。

【0004】 このような熱現像感光材料は、マイクロ感光材料やレントゲン感光材料には使われてきたが、印刷感光材料としては一部で使われているのみである。それは、得られる画像の D_{max} が低く、階調が軟調なために、印刷感光材料としては画質が著しく悪いからであった。

【0005】 一方、近年レーザーや発光ダイオードの発達により、600～800nm に発振波長を有するスキャナ適性を有する、感度、D_{max} が高く、かつ硬調な感光材料の開発が強く望まれていた。また、簡易処理、ドライ化への要望も強くなっている。

【0006】 ところで、米国特許第 3,667,958 号には、ポリヒドロキシベンゼン類とヒドロキシルアミン類、レダクトン類またはヒドラジン類を併用した熱現像感光材料は高い画質識別性と解像力を有することが記載されているが、この還元剤の組み合わせはカブリの上昇を引き起こしやすいことがわかった。

【0007】 また、米国特許 5,464,738 号や同

5, 496, 695号には、有機銀塩、ハロゲン化銀、ヒンダードフェノール類、およびある種のヒドラジン誘導体を含む熱現像感光材料が開示されている。しかし、これらのヒドラジン誘導体を用いた場合には、十分満足なDmax、あるいは超硬調性が得られず、また、黒ボツが発生して画質が悪化してしまうという問題がある。

【0008】また、黒ボツを改良したヒドラジン誘導体として特開平9-292671号、同9-304870号、同9-304871号、同9-304872号、同10-31282号等で開示されている。さらに画像の再現性を改善したヒドラジン誘導体として特開平10-62898号で記載されているが、最高到達濃度、超硬調性、黒ボツの改良、小点再現性、寸法安定性のすべてを満足するには至っていない。また、上記特許で開示されたヒドラジン誘導体は経時での保存性（カブリ上昇）が悪いという問題があった。

【0009】また近年、処理の迅速化の必要性が高まってきているが、従来の技術では黒ボツの発生が多かったり、カブリが上昇するという問題点があり、解決する技術が望まれている。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、迅速処理を行った場合でも、黒ボツの発生がなく、カブリの上昇も少なく、支持体との接着性に優れ、Dmaxが高く、硬調な熱現像感光材料を提供することにある。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明の上記目的は、以下の構成によって達成された。

【0012】1. 支持体上に、有機酸銀、ハロゲン化銀、バインダー、還元剤を含有する画像記録層を有し、支持体の他方の面にバックコート層を有し、かつ該画像記録層または該バックコート層中にバインダーとしてガラス転移温度(Tg)が-40℃~50℃のポリウレタンまたはポリエステルを含有する熱現像感光材料を、熱現像機の搬送速度が22mm/sec以上40mm/sec以下で処理することを特徴とする熱現像感光材料の処理方法。

【0013】2. 支持体上に、有機酸銀、ハロゲン化銀、バインダー、還元剤を含有する画像記録層を有し、支持体の他方の面にバックコート層を有し、かつ該画像記録層または該バックコート層中にバインダーとして脂肪族ポリエステルポリウレタンを含有する熱現像感光材料を、熱現像機の搬送速度が22mm/sec以上40mm/sec以下で処理することを特徴とする熱現像感光材料の処理方法。

【0014】3. バインダーが、-SO₃M、-OSO₃M、-PO(OM₁)、および-OPO(OM₁)、(ここに、Mは水素原子又はアルカリ金属を、M₁は水素原子、アルカリ金属を表す)から選ばれる少なくとも1種の極性基を有することを特徴とする前記1又は2記載の

熱現像感光材料の処理方法。

【0015】4. バインダーがポリカプロラク톤を含有するポリエステルポリウレタンであることを特徴とする前記1又は2記載の熱現像感光材料の処理方法。

【0016】5. 支持体上に、有機酸銀、ハロゲン化銀、バインダー、還元剤を含有する画像記録層を有し、支持体の他方の面にバックコート層を有し、かつ該画像記録層または該バックコート層中にバインダーとしてガラス転移温度(Tg)が-40℃~50℃のポリウレタンまたはポリエステルを含有する熱現像感光材料において、支持体と該画像記録層および支持体と該バックコート層の少なくとも一方の間に下引き層を有し、該下引き層中にアクリル樹脂、ポリウレタン、ポリエステルから選ばれる少なくとも1種のバインダーを含有することを特徴とする熱現像感光材料。

【0017】6. 前記5記載の熱現像感光材料を、画像記録層の全バインダーの50質量%以上がポリマーラテックスであり、溶媒の30質量%以上が水である塗布液を支持体上に塗布乾燥して製造することを特徴とする熱現像感光材料の製造方法。

【0018】本発明を更に詳しく説明する。本発明において、バインダーのガラス転移温度(Tg)を0℃~50℃、より好ましくは10℃~40℃とすることで本発明の効果の中でも特に支持体と画像記録層との接着性を著しく改善することができる。又、バインダーのガラス転移温度(Tg)を-40℃~0℃、より好ましくは-30℃~-10℃とすることで本発明の効果の中でも特にDmaxを著しく改善することができる。

【0019】本発明のガラス転移温度(Tg)が-40℃~50℃のポリウレタンまたはポリエステルでバインダーとして使用することのできる具体的化合物として、脂肪族系ポリエステル含有ポリウレタン樹脂、例えば脂肪族ポリエステルポリオールとポリイソシアネートとの反応物を挙げることが出来る。

【0020】上記の脂肪族ポリエステルポリオールとしては、マレイン酸、コハク酸、アジピン酸、セバシン酸等の脂肪族系二塩基酸と、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、ポリエチレングリコール等のグリコール類；トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ヘキサントリオール、グリセリン、ペンタエリスリトール等の脂肪族系多価アルコール類；の中から選ばれるポリオールとの反応によって得られるポリエステルポリオール、或は、γ-カプロラク톤、δ-カプロラク톤、ε-カプロラク톤、γ-ブチロラク톤等のラクトン類から得られるポリエステルポリオール等が挙げられる。

【0021】一方、ポリイソシアネートについては脂肪族系或は芳香族系のどちらであってもよく、トリレンジイソシアネート、ジフェニルメタン-4, 4'-ジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート等特開平

3-88119号公報2頁右上15行目～左下9行目に挙げられるものを使用することができる。

【0022】本発明の請求項4に係るポリカプロラク톤を含有するポリエステルポリウレタンは、通常のポリウレタン合成法と同様に、ポリカプロラク톤ポリオール等の高分子量ポリオール（分子量500～3000）と多官能の芳香族、脂肪族イソシアネートを反応させて合成する。高分子ポリオールとしてはポリカプロラク톤ポリオール以外に通常のポリオール、即ちジオールとジカルボン酸からなるポリオールが含まれてもよい。これによって、ポリカプロラク톤ポリウレタンが合成される。

【0023】これらのポリウレタンは主として、ポリイソシアネートとポリオール及び必要に応じ他の共重合体との反応で製造され、そして遊離イソシアネート基及び／又はヒドロキシル基を含有するウレタン樹脂又はウレタンプレポリマーの形で、或いはこれらの反応性末端基を含有しないもの（例えばウレタンエラストマーの形）であってもよい。

【0024】イソシアネート成分としては種々のジイソシアネート化合物、例えばヘキサメチレンジイソシアネート（HMDI）、ジフェニルメタンジイソシアネート（MDI）、水添化MDI（H₁₂MDI）、トルエンジイソシアネート（TDI）、1,5-ナフタレンジイソシアネート（NDI）、トリレンジイソシアネート（TODI）、リレンジイソシアネートメチルエステル（LDI）、イソホレンジイソシアネート（IPDI）等が使用できる。又必要に応じて、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサジオール、1,3-ブタンジオール等の低分子多官能アルコールを使用して、分子量の調節、樹脂物性の調節等を行う。

【0025】変性のために導入する官能基は、イソシアネート成分に導入することも考えられるが、ポリオール成分に導入することもでき、更に、上記の低分子多官能アルコール中に導入してもよいし、また陰性官能基を導入したラクトン係ポリエステルポリオールを用いてもよい。即ちδ-カプロラクトン、α-メチル-ε-カプロラクトン、δ-メチル-δ-カプロラクトン、γ-ブチロラクトン等のラクトン類に上記官能基を導入しておけばよい。

【0026】本発明において、ポリカプロラク톤を含むモノマー成分のモル%は好ましくは10～50%、より好ましくは20～40%とすることで本発明の効果の中でも特に支持体と画像記録層との接着性を著しく改善することができる。

【0027】本発明において、上述した、ガラス転移温度（T_g）が-40℃～50℃のポリウレタンまたはポリエステル以外に、本発明の画像記録層、画像記録保護層、バックコート層、下引き層に用いられるバインダーとしては、特に制限はなく、例えば、疎水性樹脂及び親

水性樹脂のいずれでもよく、それぞれの適性に応じて使い分けられる。

【0028】疎水性樹脂を用いた場合、熱現像後のカブリを低減させる等の利点を有し、好ましい疎水性のバインダーとしては、ポリビニルブチラール樹脂、セルロースアセテート樹脂、セルロースアセテートブチレート樹脂、ポリエステル樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリアクリル樹脂、ポリウレタン樹脂、塩化ビニル樹脂等が挙げられる。その中でもポリビニルブチラール樹脂、セルロースアセテート樹脂、セルロースアセテートブチレート樹脂、ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂は特に好ましく用いられる。

【0029】また、親水性樹脂としては、例えばアクリル樹脂、ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、塩化ビニル樹脂、塩化ビニリデン樹脂、ゴム系樹脂（例えばSBR樹脂やNBR樹脂）、酢酸ビニル樹脂、ポリオレフィン樹脂、ポリビニルアセタール樹脂などがある。また、上記樹脂としては単一の単量体が重合した単一重合体でもよいし、2種以上の単量体が共重合した共重合体でもよく、構造が直鎖状のものでも枝分かれしたのもよい。さらに樹脂同士が架橋されているものでもよい。

【0030】このような樹脂は、市販もされていて以下のようなものが利用できる。アクリル樹脂としては、例えば、セビアンA-4635、46583、4601（以上ダイセル化学工業（株）製）、Nipol LX811、814、820、821、857（以上日本ゼオン（株）製）等。ポリエステル樹脂としては、例えば、FINETEX ES650、611、679、675、525、801、850（以上大日本インキ化学（株）製）、WDsize WHS（イーストマンケミカル製）等。ポリウレタン樹脂としては、例えば、HYDRAN AP10、20、30、40、101H、HYDRAN HW301、310、350（以上大日本インキ化学（株）製）など、塩化ビニリデン樹脂としては、例えば、L502、L513、L123c、L106c、L111、L114（以上旭化成工業（株）製）など、塩化ビニル樹脂としては、例えば、G351、G576（以上日本ゼオン（株）製）など、ポリオレフィン樹脂としては、例えば、ケミパールS-120、S-300、SA-100、A-100、V-100、V-200、V-300（以上三井石油化学（株）製）などがある。本発明におけるバインダーは、これらのポリマーを単独で用いてもよいし、2種類以上ブレンドして用いてもよい。

【0031】また、これらの樹脂は、-SO₃M、-OSO₃M、-PO（OM₁）、及び-OPO（OM₁）、（但し、Mは水素原子又はNa、K、Li等のアルカリ金属原子を表し、M₁は水素原子、Na、K、Li等のアルカリ金属原子又はアルキル基を表す）から選ばれ

る少なくとも1種の極性基を有することが好ましく、中でも $-\text{SO}_3\text{Na}$ 、 $-\text{SO}_3\text{K}$ 、 $-\text{OSO}_3\text{Na}$ 、 $-\text{OSO}_3\text{K}$ を有することが好ましい。バインダーの分子量は、質量平均分子量で通常5,000~100,000であり、好ましくは10,000~50,000である。画像記録層に用いられるバインダーは、これらの中でもアクリル樹脂、ポリビニルアセタール樹脂、ゴム系樹脂、ポリウレタン、ポリエステルが好ましく、スチレン-ブタジエン樹脂、ポリウレタン、ポリエステルがより好ましい。画像記録保護層やバックコート層に用いられるバインダーは、これらの中でもセルロース樹脂、アクリル樹脂、ポリウレタン、ポリエステルが好ましい。

【0032】本発明において、有機銀塩は還元可能な銀源であり、還元可能な銀イオン源を含有する有機酸及びヘテロ有機酸の銀塩、特に長鎖（10~30、好ましくは15~25の炭素原子数）の脂肪族カルボン酸及び含窒素複素環が好ましい。配位子が、4.0~10.0の銀イオンに対する総安定定数を有する有機又は無機の銀塩錯体も有用である。好適な銀塩の例は、Research Disclosure（以降、単にRDと略す）第17029及び29963に記載されており、次のものがある：有機酸の塩（例えば、没食子酸、シュウ酸、ベヘン酸、ステアリン酸、パルミチン酸、ラウリン酸等の塩）；銀のカルボキシアルキルチオ尿素塩（例えば、1-（3-カルボキシプロピル）チオ尿素、1-（3-カルボキシプロピル）-3,3-ジメチルチオ尿素等）；アルデヒドとヒドロキシ置換芳香族カルボン酸（例えば、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、ブチルアルデヒドのようなアルデヒド類とサリチル酸、ベンジル酸3,5-ジヒドロキシ安息香酸、5,5-チオジサリチル酸のようなヒドロキシ置換酸類）とのポリマー反応生成物の銀錯体；チオン類の銀塩又は錯体（例えば、3-（2-カルボキシエチル）-4-ヒドロキシメチル-4-チアゾリン-2-チオン及び3-カルボキシメチル-4-メチル-4-チアゾリン-2-チオン）；イミダゾール、ピラゾール、ウラゾール、1,2,4-チアゾール及び1H-テトラゾール、3-アミノ-5-ベンジルチオ-1,2,4-トリアゾール及びベンゾトリアゾールから選択される窒素酸と銀との錯体または塩；サッカリン、5-クロロサリチルアルドキシム等の銀塩；メルカプチド類の銀塩等が挙げられる。好ましい銀源はベヘン酸銀、アラキジン酸銀および/またはステアリン酸銀である。

【0033】有機銀塩化合物は、水溶性銀化合物と銀と錯形成する化合物を混合することにより得られるが、正混合法、逆混合法、同時混合法、特開平9-127643号に記載されている様なコントロールダブルジェット法等が好ましく用いられる。例えば、有機酸にアルカリ金属塩（例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなど）を加えて有機酸アルカリ金属塩ソープ（例えば、

ベヘン酸ナトリウム、アラキジン酸ナトリウムなど）を作製した後に、コントロールダブルジェット法により、前記ソープと硝酸銀などを添加して有機銀塩の結晶を作製する。その際にハロゲン化銀粒子を混在させてもよい。

【0034】本発明におけるハロゲン化銀粒子は、光センサーとして機能するものである。本発明においては、画像形成後の白濁を低く抑えるため、及び良好な画質を得るために平均粒子サイズは小さい方が好ましく、平均粒子サイズが0.1 μm 以下、より好ましくは0.01~0.1 μm 、特に0.02~0.08 μm が好ましい。ここでいう粒子サイズとは、ハロゲン化銀粒子が立方体或いは八面体のいわゆる正常晶である場合には、ハロゲン化銀粒子の稜の長さをいう。又、正常晶でない場合、例えば、球状、棒状、或いは平板状の粒子の場合には、ハロゲン化銀粒子の体積と同等な球を考えたときの直径をいう。またハロゲン化銀粒子は単分散であることが好ましい。ここでいう単分散とは、下記式で求められる単分散度が40%以下をいう。更に好ましくは30%以下であり、特に好ましくは0.1~20%となる粒子である。

【0035】単分散度 = (粒径の標準偏差) / (粒径の平均値) $\times 100$

本発明においては、ハロゲン化銀粒子が平均粒径0.1 μm 以下で、かつ単分散粒子であることがより好ましく、この範囲にすることで画像の粒状性も向上する。

【0036】ハロゲン化銀粒子の形状については、特に制限はないが、ミラー指数〔100〕面の占める割合が高いことが好ましく、この割合が50%以上、更には70%以上、特に80%以上であることが好ましい。ミラー指数〔100〕面の比率は、増感色素の吸着における〔111〕面と〔100〕面との吸着依存性を利用したT. Tani; J. Imaging Sci., 29, 165 (1985)により求めることができる。

【0037】また、もう一つの好ましいハロゲン化銀粒子の形状は、平板粒子である。ここでいう平板粒子とは、投影面積の平方根を粒径 $r\mu\text{m}$ として、垂直方向の厚みを $h\mu\text{m}$ とした場合のアスペクト比 $=r/h$ が3以上のものをいう。その中でも好ましくは、アスペクト比が3以上、50以下である。また粒径は0.1 μm 以下であることが好ましく、さらに0.01~0.08 μm が好ましい。これらは米国特許第5,264,337号、同5,314,798号、同5,320,958号等に記載されており、容易に目的の平板状粒子を得ることができる。本発明においてこれらの平板状粒子を用いた場合、さらに画像の鮮鋭性も向上する。

【0038】ハロゲン組成としては特に制限はなく、塩化銀、塩臭化銀、塩沃臭化銀、臭化銀、沃臭化銀、沃化銀のいずれであってもよい。本発明に用いられる写真乳剤は、P. Glafkides 著 Chimie et

Physique Photographique (Paul Montel社刊、1967年)、G. F. Duffin著 Photographic Emulsion Chemistry (The Focal Press刊、1966年)、V. L. Zelikman et al著 Making and Coating Photographic Emulsion (The Focal Press刊、1964年)等に記載された方法を用いて調製することができる。

【0039】本発明に用いられるハロゲン化銀には、照度不軌改良や感度調整のために、元素周期律表の6族から10族に属する金属のイオン又は錯体イオンを含有することが好ましい。上記の金属としては、W、Fe、Co、Ni、Cu、Ru、Rh、Pd、Re、Os、Ir、Pt、Auが好ましい。

【0040】ハロゲン化銀粒子は、ヌードル法、フロキュレーション法等、当業界で知られている方法の水洗により脱塩することができるが、本発明においては脱塩しなくてもよい。

【0041】本発明におけるハロゲン化銀粒子は、化学増感されていることが好ましい。好ましい化学増感法としては、当業界でよく知られているように硫黄増感法、セレン増感法、テルル増感法、金化合物や白金、パラジウム、イリジウム化合物等の貴金属増感法や還元増感法を適宜選択して用いることができる。

【0042】本発明においては、感光材料の失透を防ぐためには、ハロゲン化銀粒子及び有機銀塩の総量は、銀量に換算して1m²当たり0.3~2.2gであり、0.5g~1.5gがより好ましい。この範囲にすることで硬調な画像が得られる。また、銀総量に対するハロゲン化銀の量は、質量比で50%以下、好ましくは25%以下、更に好ましくは0.1~15%の間である。

【0043】本発明に使用する分光増感色素は、必要により、例えば、特開昭63-159841号、同60-140335号、同63-231437号、同63-259651号、同63-304242号、同63-15245号等の各公報、米国特許第4,639,414号、同第4,740,455号、同第4,741,966号、同第4,751,175号、同第4,835,096号等の各明細書に記載された各増感色素を使用することができる。本発明に使用される有用な増感色素は、例えば、RD Item第17643IV-A項(1978年12月p.23)、同Item1831X項(1978年8月p.437)に記載もしくは引用された文献に記載されている。特に、各種スキャナ光源の分光特性に適合した分光感度を有する増感色素を、有利に選択することができ、例えば、特開平9-34078号、同9-54409号、同9-80679号記載の増感色素が好ましく用いられる。

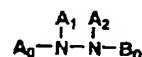
【0044】本発明の熟現像感光材料は硬調化剤を含有

し、硬調化剤として下記一般式(H)で表されるヒドラジン誘導体、一般式(G)で表される化合物、一般式(P)で表される4級オニウム化合物、一般式(A)~(D)で表される化合物及びヒドロキシアミン、アルカノールアミン、フタル酸アンモニウム化合物が挙げられ、まず、下記一般式(H)で表されるヒドラジン誘導体化合物について説明する。

【0045】

【化1】

一般式(H)



【0046】式中、A₀はそれぞれ置換基を有してもよい脂肪族基、芳香族基、複素環基又は-G₀-D₀基を、B₀はブロック基を表し、A₁、A₂はともに水素原子、又は一方が水素原子で他方はアシル基、スルホニル基又はオキザリル基を表す。ここで、G₀は-CO-基、-COCO-基、-CS-基、-C(=NG₁D₁)-基、-SO-基、-SO₂-基又は-P(O)(G₁D₁)-基を表し、G₁は単なる結合手、-O-基、-S-基又は-N(D₁)-基を表し、D₁は脂肪族基、芳香族基、複素環基又は水素原子を表し、分子内に複数のD₁が存在する場合、それらは同じであっても異なってもよい。D₀は水素原子、脂肪族基、芳香族基、複素環基、アミノ基、アルコキシ基、アリアルオキシ基、アルキルチオ基、アリアルチオ基を表す。好ましいD₀としては水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アミノ基等が挙げられる。

【0047】一般式(H)において、A₀で表される脂肪族基は好ましくは炭素数1~30のものであり、特に炭素数1~20の直鎖、分岐又は環状のアルキル基が好ましく、例えばメチル基、エチル基、t-ブチル基、オクチル基、シクロヘキシル基、ベンジル基が挙げられ、これらは更に適当な置換基(例えば、アリアル基、アルコキシ基、アリアルオキシ基、アルキルチオ基、アリアルチオ基、スルホキシ基、スルホンアミド基、スルファモイル基、アシルアミノ基、ウレイド基等)で置換されていてもよい。

【0048】一般式(H)において、A₀で表される芳香族基は、単環又は縮合環のアリアル基が好ましく、例えばベンゼン環又はナフタレン環が挙げられ、A₀で表される複素環基としては、単環又は縮合環で窒素、硫黄、酸素原子から選ばれる少なくとも一つのヘテロ原子を含む複素環が好ましく、例えばピロリジン環、イミダゾール環、テトラヒドロフラン環、モルホリン環、ピリジン環、ピリミジン環、キノリン環、チアゾール環、ベンゾチアゾール環、チオフェン環、フラン環が挙げられる。A₀の芳香族基、複素環基及び-G₀-D₀基は置換基を有していてもよい。A₀として、特に好ましいものはアリアル基及び-G₀-D₀基である。

【0049】又、一般式(H)において、A₀は耐拡散

基又はハロゲン化銀吸着基を少なくとも一つ含むことが好ましい。耐拡散基としては、カプラー等の不動性写真用添加剤にて常用されるバラスト基が好ましく、バラスト基としては、写真的に不活性であるアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アルコキシ基、フェニル基、ブエノキシ基、アルキルフェノキシ基等が挙げられ、置換基部分の炭素数の合計は8以上であることが好ましい。

【0050】一般式(H)において、ハロゲン化銀吸着促進基としては、チオ尿素、チオウレタン基、メルカプト基、チオエーテル基、チオン基、複素環基、チオアミド複素環基、メルカプト複素環基或いは特開昭64-90439号に記載の吸着基等が挙げられる。

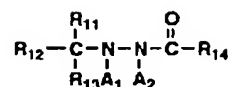
【0051】一般式(H)において、B₀はブロッキング基を表し、好ましくは-G₀-D₀基であり、G₀は-CO-基、-COCO-基、-CS-基、-C(=NG₁D₁)-基、-SO-基、-SO₂-基又は-P(O)(G₁D₁)-基を表す。好ましいG₀としては-CO-基、-COCO-基が挙げられ、G₁は単なる結合手、-O-基、-S-基又は-N(D₁)-基を表し、D₁は脂肪族基、芳香族基、複素環基又は水素原子を表し、分子内に複数のD₁が存在する場合、それらは同じであっても異なってもよい。D₀は水素原子、脂肪族基、芳香族基、複素環基、アミノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基を表し、好ましいD₀としては水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アミノ基等が挙げられる。A₁、A₂はともに水素原子、又は一方が水素原子で他方はアシル基(アセチル基、トリフルオロアセチル基、ベンゾイル基等)、スルホニル基(メタンスルホニル基、トルエンスルホニル基等)、又はオキザリル基(エトキザリル基等)を表す。

【0052】更に好ましいヒドラジン誘導体は、下記一般式(H-1)、(H-2)、(H-3)、(H-4)で表される。

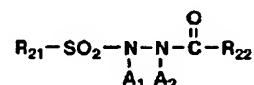
【0053】

【化2】

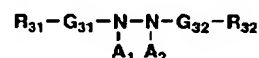
一般式(H-1)



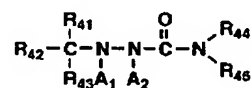
一般式(H-2)



一般式(H-3)



一般式(H-4)



【0054】一般式(H-1)において、R₁₁、R₁₂及びR₁₃はそれぞれ独立に置換もしくは無置換のアリール基またはヘテロアリール基を表すが、アリール基として具体的には、例えばフェニル、p-トリル、ナフチルなどが挙げられる。ヘテロアリール基として具体的には、例えばトリアゾール残基、イミダゾール残基、ピリジン残基、フラン残基、チオフェン残基などがあげられる。また、R₁₁、R₁₂及びR₁₃はそれぞれ任意の連結基を介して結合しても良い。R₁₁、R₁₂及びR₁₃が置換基を有する場合、その置換基としては例えばアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、複素環基、4級化された窒素原子を含むヘテロ環基(例えばピリジニオ基)、ヒドロキシ基、アルコキシ基(エチレンオキシ基もしくはプロピレンオキシ基単位を繰り返し含む基を含む)、アリールオキシ基、アシルオキシ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルバモイル基、ウレタン基、カルボキシル基、イミド基、アミノ基、カルボンアミド基、スルホンアミド基、ウレイド基、チオウレイド基、スルファモイルアミノ基、セミカルバジド基、チオセミカルバジド基、ヒドラジノ基、4級のアンモニオ基、(アルキル、アリール、またはヘテロ環)チオ基、メルカプト基、(アルキルまたはアリール)スルホニル基、(アルキルまたはアリール)スルフィニル基、スルホ基、スルファモイル基、アシルスルファモイル基、(アルキルもしくはアリール)スルホニルウレイド基、(アルキルもしくはアリール)スルホニルカルバモイル基、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、リン酸アミド基などが挙げられる。R₁₁、R₁₂及びR₁₃として好ましくはいずれもが置換もしくは無置換のフェニル基であり、より好ましくはR₁₁、

$R_{1,2}$ 及び $R_{1,3}$ のいずれもが無置換のフェニル基である。

【0055】 $R_{1,4}$ はヘテロアリールオキシ基、ヘテロアリールチオ基を表すが、ヘテロアリールオキシ基として具体的には、ピリジルオキシ基、ピリミジルオキシ基、インドリルオキシ基、ベンゾチアゾリルオキシ基、ベンズイミダゾリルオキシ基、フリルオキシ基、チエニルオキシ基、ピラゾリルオキシ基、イミダゾリルオキシ基等が挙げられる。ヘテロアリールチオ基として具体的にはピリジルチオ基、ピリミジルチオ基、インドリルチオ基、ベンゾチアゾリルチオ基、ベンズイミダゾリルチオ基、フリルチオ基、チエニルチオ基、ピラゾリルチオ基、イミダゾリルチオ基等が挙げられる。 $R_{1,4}$ として好ましくはピリジルオキシ基、チエニルオキシ基である。

【0056】 A_1 、 A_2 は、一般式 (H) で記載した A_1 、 A_2 と同義である。好ましくは A_1 、 A_2 ともに水素原子の場合である。

【0057】 一般式 (H-2) において、 $R_{2,1}$ は置換もしくは無置換のアルキル基、アリール基またはヘテロアリール基を表すが、アルキル基として具体的には、メチル基、エチル基、*t*-ブチル基、2-オクチル基、シクロヘキシル基、ベンジル基、ジフェニルメチル基等が挙げられる。アリール基及びヘテロアリール基として具体的には、 $R_{1,1}$ 、 $R_{1,2}$ 及び $R_{1,3}$ と同様のものが挙げられる。また、 $R_{2,1}$ が置換基を有する場合の置換基の具体的な例としては、 $R_{1,1}$ 、 $R_{1,2}$ 及び $R_{1,3}$ の置換基と同様のものが挙げられる。 $R_{2,1}$ として好ましくはアリール基またはヘテロアリール基であり、特に好ましくは置換もしくは無置換のフェニル基である。

【0058】 $R_{2,2}$ は水素、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、ヘテロアリールアミノ基を表すが、アルキルアミノ基として具体的には、メチルアミノ基、エチルアミノ基、プロピルアミノ基、ブチルアミノ基、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、エチルメチルアミノ基等が挙げられる。アリールアミノ基としてはアニリノ基、ヘテロアリール基としてはチアゾリルアミノ基、ベンズイミダゾリルアミノ基、ベンズチアゾリルアミノ基等が挙げられる。 $R_{2,2}$ として好ましくはジメチルアミノ基またはジエチルアミノ基である。

【0059】 A_1 、 A_2 は、一般式 (H-1) で記載した A_1 、 A_2 と同義である。一般式 (H-3) において、 $R_{3,1}$ 、 $R_{3,2}$ は各々一価の置換基を表すが、一価の置換基としては、水素原子、 $R_{1,1}$ 、 $R_{1,2}$ 及び $R_{1,3}$ の置換基として挙げられた基が挙げられるが、好ましくは、水素原子、アルキル基、アリール基、ヘテロアリール基、アルコキシ基、アミノ基が挙げられる。更に好ましくはアリール基またはアルコキシ基である。特に好ましいのは、 $R_{3,1}$ と $R_{3,2}$ の少なくとも一つが *tert*-ブトキシ基であるものであり、別の好ましい構造は、 $R_{3,1}$ がフェニル基のとき、 $R_{3,2}$ が *tert*-ブトキシ基である。

【0060】 $G_{3,1}$ 、 $G_{3,2}$ は、各々 $-(CO)_p$ 基、 $-$

$C(=S)-$ 、スルホニル基、スルホキシ基、 $-P(=O)R_{3,3}-$ 基又はイミノメチレン基を表し、 p は 1 又は 2 の整数を表し、 $R_{3,3}$ はアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、アルコキシ基、アルケニルオキシ基、アルキニルオキシ基、アリールオキシ基、アミノ基を表す。但し、 $G_{3,1}$ がスルホニル基のとき、 $G_{3,2}$ はカルボニル基ではない。 $G_{3,1}$ 、 $G_{3,2}$ として好ましくは、各々 $-CO-$ 基、 $-COCO-$ 基、スルホニル基または $-CS-$ であり、より好ましくは互いに $-CO-$ 基または互いにスルホニル基である。

【0061】 A_1 、 A_2 は一般式 (H-1) で記載した A_1 、 A_2 と同義である。一般式 (H-4) において、 $R_{4,1}$ 、 $R_{4,2}$ および $R_{4,3}$ は一般式 (H-1) における $R_{1,1}$ 、 $R_{1,2}$ および $R_{1,3}$ と同義である。 $R_{4,1}$ 、 $R_{4,2}$ および $R_{4,3}$ として好ましくはいずれもが置換もしくは無置換のフェニル基であり、より好ましくは $R_{4,1}$ 、 $R_{4,2}$ 及び $R_{4,3}$ のいずれもが無置換のフェニル基である。 $R_{4,4}$ 、 $R_{4,5}$ は、各々無置換または置換アルキル基を表すが、具体的な例としては、メチル基、エチル基、*t*-ブチル基、2-オクチル基、シクロヘキシル基、ベンジル基、ジフェニルメチル基等が挙げられる。 $R_{4,4}$ 、 $R_{4,5}$ として好ましくは互いにエチル基である。

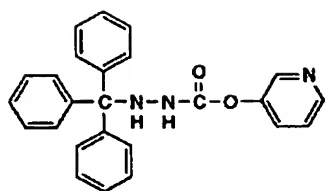
【0062】 A_1 、 A_2 は一般式 (H-1) で記載した A_1 、 A_2 と同義である。以下、一般式 (H-1) ~ (H-4) で表される化合物の具体例を挙げるが本発明はこれらに限定されるものではない。

【0063】

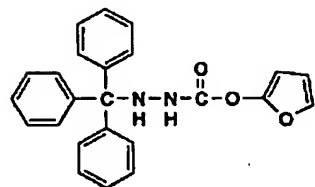
【化 3】

H-1-1

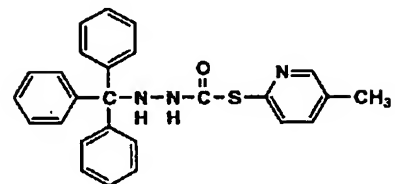
15



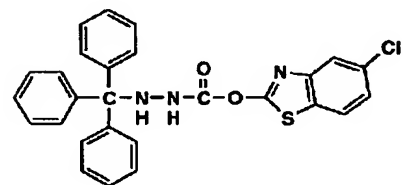
H-1-2



H-1-3



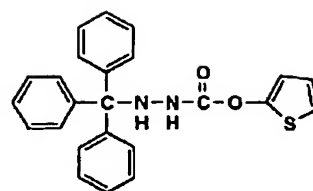
H-1-4



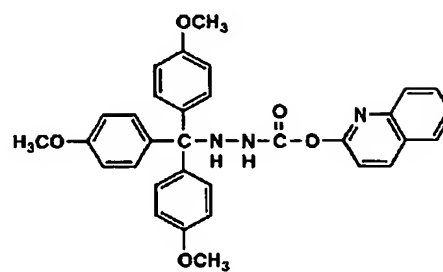
【0064】

【化4】

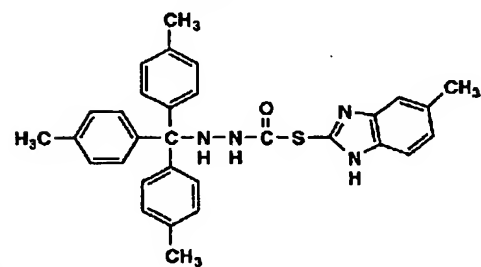
H-1-5



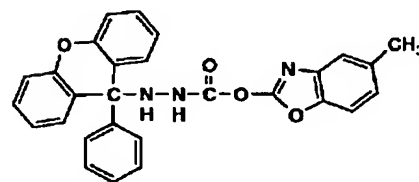
H-1-6



H-1-7



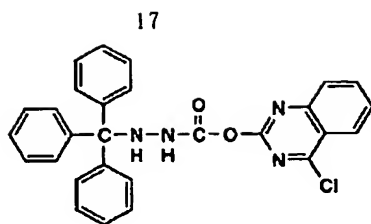
H-1-8



【0065】

【化5】

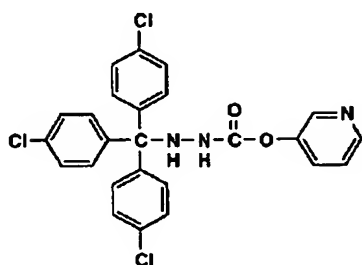
H-1-9



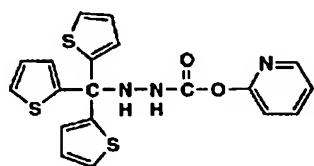
[0 0 6 6]

[化 6]

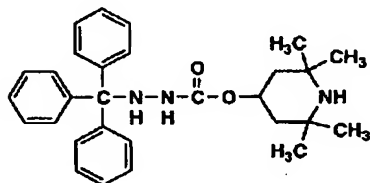
H-1-10



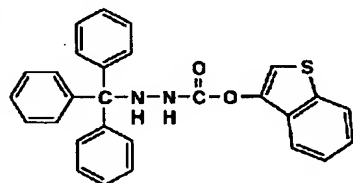
H-1-11



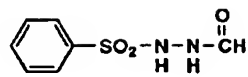
H-1-12



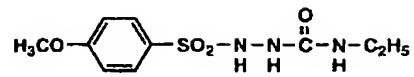
H-1-13



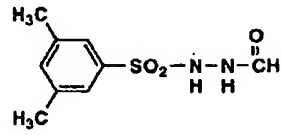
19
H-2-1



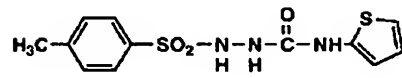
H-2-2



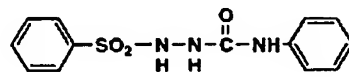
H-2-3



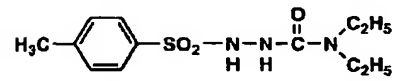
H-2-4



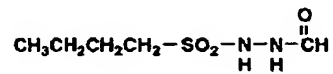
H-2-5



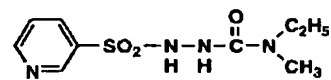
H-2-6



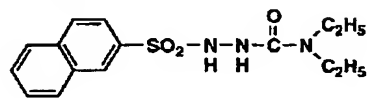
H-2-7



H-2-8



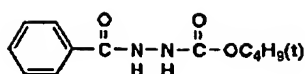
H-2-9



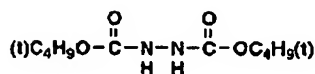
【 0 0 6 7 】

【 化 7 】

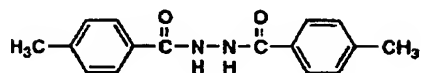
H-3-1



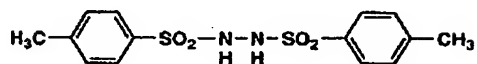
H-3-2



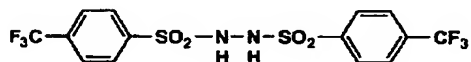
H-3-3



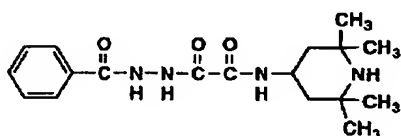
H-3-4



H-3-5



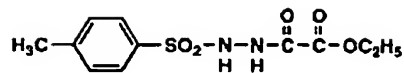
H-3-6



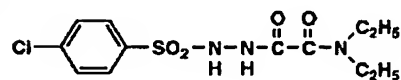
【0068】

【化8】

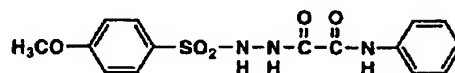
H-3-7



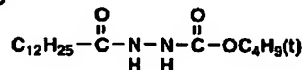
H-3-8



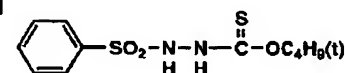
H-3-9



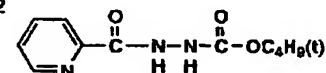
H-3-10



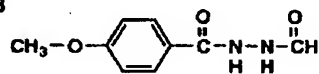
H-3-11



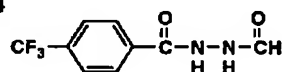
H-3-12



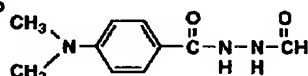
H-3-13



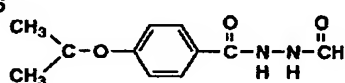
H-3-14



H-3-15

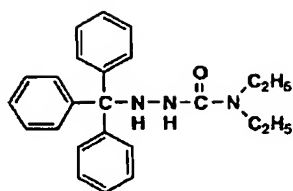


H-3-16

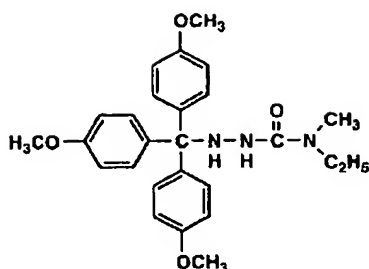


【0069】

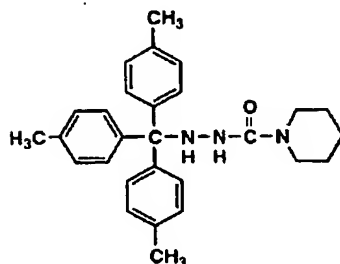
【化9】

23
H-4-1

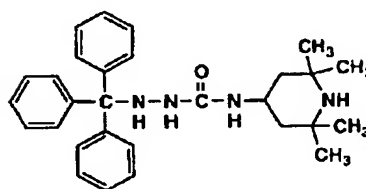
H-4-2



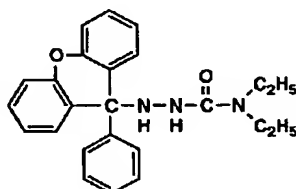
H-4-3



H-4-4



H-4-5



【0070】上記の一般式(H-1)～(H-4)で表される化合物は、公知の方法により容易に合成することができ、例えば米国特許第5,464,738号明細書又は同第5,496,695号明細書を参考にして合成することができる。

【0071】その他に好ましく用いることのできるヒドラジン誘導体は、米国特許第5,545,505号明細書、カラム11～20に記載の化合物H-1～H-29、米国特許第5,464,738号明細書、カラム9～11に記載の化合物1～12である。これらのヒドラジン誘導体は、公知の方法で合成することができる。

【0072】次に下記一般式(G)で表される化合物について説明する。

【0073】

【化10】

一般式(G)



【0074】一般式(G)において、XとRはシスの形で表示されているが、XとRがトランス型の場合も本発明に含まれる。

【0075】一般式(G)において、Xは電子吸引性基を表す。電子吸引性基とは、置換基定数 σ_p が正の値をとりうる置換基のことである。具体的には、置換アルキル基(ハロゲン置換アルキル等)、置換アルケニル基(シアノビニル等)、置換・未置換のアルキニル基(トリフルオロメチルアセチレニル、シアノアセチレニル等)、置換アリール基(シアノフェニル等)、置換・未置換のヘテロ環基(ピリジル、トリアジニル、ベンゾオキサゾリル等)、ハロゲン原子、シアノ基、アシル基(アセチル、トリフルオロアセチル、ホルミル等)、チオアセチル基(チオアセチル、チオホルミル等)、オキサリル基(メチルオキサリル等)、オキシオキサリル基(エトキサリル等)、チオオキサリル基(エチルチオオキサリル等)、オキサモイル基(メチルオキサモイル等)、オキシカルボニル基(エトキシカルボニル等)、カルボキシル基、チオカルボニル基(エチルチオカルボニル等)、カルバモイル基、チオカルバモイル基、スルホニル基、スルフィニル基、オキシスルホニル基(エトキシスルホニル等)、チオスルホニル基(エチルチオスルホニル等)、スルファモイル基、オキシスルフィニル基(メトキシスルフィニル等)、チオスルフィニル基(メチルチオスルフィニル等)、スルフィナモイル基、スフィナモイル基、ホスホリル基、ニトロ基、イミノ

基、N-カルボニルイミノ基（N-アセチルイミノ等）、N-スルホニルイミノ基（N-メタンスルホニルイミノ等）、ジシアノエチレン基、アンモニウム基、スルホニウム基、ホスホニウム基、ピリリウム基、インモニウム基が挙げられるが、アンモニウム基、スルホニウム基、ホスホニウム基、インモニウム基等が環を形成したヘテロ環状のものも含まれる。 σp 値として 0.30 以上の置換基が特に好ましい。

【0076】Wは、水素原子、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、ヘテロ環基、ハロゲン原子、アシル基、チオアシル基、オキサリル基、オキシオキサリル基、チオオキサリル基、オキサモイル基、オキシカルボニル基、チオカルボニル基、カルバモイル基、チオカルバモイル基、スルホニル基、スルフィニル基、オキシスルホニル基、チオスルホニル基、スルファモイル基、オキシスルフィニル基、チオスルフィニル基、スルフィナモイル基、ホスホリル基、ニトロ基、イミノ基、N-カルボニルイミノ基、N-スルホニルイミノ基、ジシアノエチレン基、アンモニウム基、スルホニウム基、ホスホニウム基、ピリリウム基、インモニウム基を表す。Wとして表されるアルキル基としては、メチル、エチル、トリフルオロメチル等が、アルケニル基としてはビニル、ハロゲン置換ビニル、シアノビニル等が、アルキニル基としてはアセチレニル、シアノアセチレニル等が、アリール基としてはニトロフェニル、シアノフェニル、ペンタフルオロフェニル等が、ヘテロ環基としてはピリジル、ピリミジル、トリアジニル、スクシンイミド、テトラゾリル、トリアゾリル、イミダゾリル、ベンゾオキサゾリル等が挙げられる。Wとしては σp 値が正の電子吸引性基が好ましく、更にはその値が 0.30 以上のものが好ましい。

【0077】Rはハロゲン原子、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、ヘテロ環オキシ基、アルケニルオキシ基、アシルオキシ基、アルコキシカルボニルオキシ基、アミノカルボニルオキシ基、メルカプト基、アルキルチオ基、アリールチオ基、ヘテロ環チオ基、アルケニルチオ基、アシルチオ基、アルコキシカルボニルチオ基、アミノカルボニルチオ基、ヒドロキシ基又はメルカプト基の有機又は無機の塩（例えば、ナトリウム塩、カリウム塩、銀塩等）、アミノ基、アルキルアミノ基、環状アミノ基（例えば、ピロリジノ基）、アシルアミノ基、オキシカルボニルアミノ基、ヘテロ環基（5～6員の含窒素ヘテロ環、例えばベンツトリアゾリル基、イミダゾリル基、トリアゾリル基、テトラゾリル基等）、ウレイド基、スルホンアミド基を表す。XとW、XとRはそれぞれ互いに結合して環状構造を形成してもよい。XとWが形成する環としては、例えばピラソロン、ピラゾリジノン、シクロペンタンジオン、 β -ケトラクトン、 β -ケトラクタム等が挙げられる。Rの置換基の内、好ましくはヒドロキシ基、メルカプト基、アル

コキシ基、アルキルチオ基、ハロゲン原子、ヒドロキシ基又はメルカプト基の有機又は無機の塩、ヘテロ環基が挙げられ、更に好ましくはヒドロキシ基、アルコキシ基、ヒドロキシ基又はメルカプト基の有機又は無機の塩、ヘテロ環基が挙げられ、特に好ましくはヒドロキシ基、ヒドロキシ基又はメルカプト基の有機又は無機の塩が挙げられる。

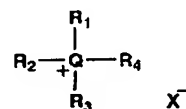
【0078】また上記X及びWの置換基の内、置換基中にチオエーテル結合を有するものが好ましい。

【0079】次に下記一般式（P）で表される化合物について説明する。

【0080】

【化11】

一般式(P)



【0081】一般式（P）において、Qは窒素原子又は燐原子を表し、 R_1 、 R_2 、 R_3 及び R_4 は各々、水素原子又は置換基を表し、 X^- はアニオンを表す。尚、 $R_1 \sim R_4$ は互いに連結して環を形成してもよい。

【0082】 $R_1 \sim R_4$ で表される置換基としては、アルキル基（メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基等）、アルケニル基（アリル基、ブテニル基等）、アルキニル基（プロパルギル基、ブチニル基等）、アリール基（フェニル基、ナフチル基等）、複素環基（ピペリジニル基、ピペラジニル基、モルホリニル基、ピリジル基、フリル基、チエニル基、テトラヒドロフリル基、テトラヒドロチエニル基、スルホラニル基等）、アミノ基等が挙げられる。

【0083】 $R_1 \sim R_4$ が互いに連結して形成しうる環としては、ピペリジン環、モルホリン環、ピペラジン環、キヌクリジン環、ピリジン環、ピロール環、イミダゾール環、トリアゾール環、テトラゾール環等が挙げられる。

【0084】 $R_1 \sim R_4$ で表される基は、各々ヒドロキシ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、カルボキシ基、スルホ基、アルキル基、アリール基等の置換基を有してもよい。 R_1 、 R_2 、 R_3 及び R_4 としては、各々水素原子及びアルキル基が好ましい。

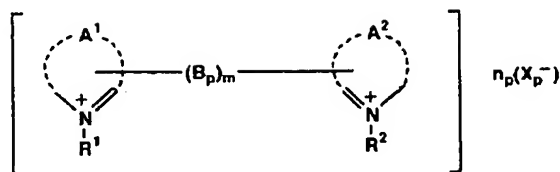
【0085】 X^- が表すアニオンとしては、ハロゲンイオン、硫酸イオン、硝酸イオン、酢酸イオン、p-トルエンスルホン酸イオン等の無機及び有機のアニオンが挙げられる。

【0086】更に好ましくは下記一般式（Pa）、（Pb）又は（Pc）で表される化合物、及び下記一般式（T）で表される化合物が用いられる。

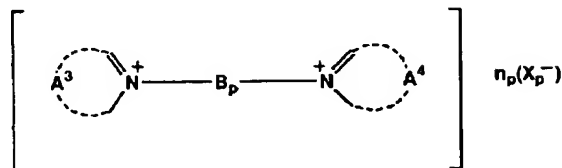
【0087】

【化 1 2】

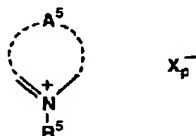
一般式(Pa)



一般式(Pb)



一般式(Pc)



【0088】式中、 A^1 、 A^2 、 A^3 、 A^4 及び A^5 は、各々含窒素複素環を完成させるための非金属原子群を表し、酸素原子、窒素原子、硫黄原子を含んでもよく、ベンゼン環が縮合しても構わない。 A^1 、 A^2 、 A^3 、 A^4 及び A^5 で構成される複素環は、各々置換基を有してもよく、それぞれ同一でも異なってもよい。置換基としては、アルキル基、アリール基、アラールキル基、アルケニル基、アルキニル基、ハロゲン原子、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、スルホ基、カルボキシ基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アミド基、スルファモイル基、カルバモイル基、ウレイド基、アミノ基、スルホンアミド基、スルホニル基、シアノ基、ニトロ基、メルカプト基、アルキルチオ基、アリールチオ基を表す。 A^1 、 A^2 、 A^3 、 A^4 及び A^5 の好ましい例としては、5～6員環（ピリジン、イミダゾール、チオゾール、オキサゾール、ピラジン、ピリミジン等の各環）を挙げることができ、更に好ましい例として、ピリジン環が挙げられる。

【0089】 B_p は2価の連結基を表し、 m は0又は1を表す。2価の連結基としては、アルキレン基、アリレン基、アルケニレン基、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{SO}-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{N}(\text{R}^6)-$ （ R^6 はアルキル基、アリール基、水素原子を表す）を単独又は組み合わせて構成されるものを表す。 B_p として好ましくは、アルキレン基、アルケニレン基を挙げることができる。

【0090】 R^1 、 R^2 及び R^5 は、各々炭素数1～20のアルキル基を表す。又、 R^1 及び R^2 は同一でも異なってもよい。アルキル基とは、置換或いは無置換のア

ルキル基を表し、置換基としては、 A^1 、 A^2 、 A^3 、 A^4 及び A^5 の置換基として挙げた置換基と同様である。

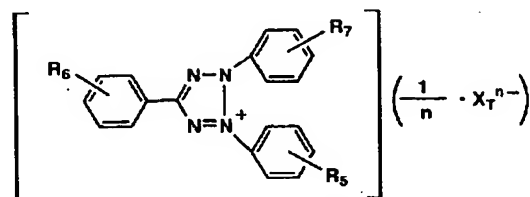
【0091】 R^1 、 R^2 及び R^5 の好ましい例としては、それぞれ炭素数4～10のアルキル基である。更に好ましい例としては、置換或いは無置換のアリール置換アルキル基が挙げられる。

【0092】 X_p^- は分子全体の電荷を均衡させるのに必要な対イオンを表し、例えば塩素イオン、臭素イオン、沃素イオン、硝酸イオン、硫酸イオン、p-トルエンシルホナート、オキザラート等を表す。 n_p は分子全体の電荷を均衡させるに必要な対イオンの数を表し、分子内塩の場合には n_p は0である。

【0093】

【化 1 3】

一般式 [T]



【0094】上記一般式 [T] で表されるトリフェニルテトラゾリウム化合物のフェニル基の置換基 R_5 、 R_6 、 R_7 は、各々水素原子もしくは電子吸引性度を示すハメットのシグマ値 (σ_p) が負のものが好ましい。

【0095】フェニル基におけるハメットのシグマ値は多くの文献、例えばジャーナル・オブ・メディカルケミストリー (Journal of Medical Chemistry) 20巻、304頁、1977年に記載のC. ハンシュ (C. Hansch) 等の報文等に見ることが出来、特に好ましい負のシグマ値を有する基としては、例えばメチル基 ($\sigma_p = -0.17$ 以下何れも σ_p 値)、エチル基 (-0.15)、シクロプロピル基 (-0.21)、 n -プロピル基 (-0.13)、 i s-o-プロピル基 (-0.15)、シクロブチル基 (-0.15)、 n -ブチル基 (-0.16)、 i s-o-ブチル基 (-0.20)、 n -ペンチル基 (-0.15)、シクロヘキシル基 (-0.22)、アミノ基 (-0.66)、アセチルアミノ基 (-0.15)、ヒドロキシ基 (-0.37)、メトキシ基 (-0.27)、エトキシ基 (-0.24)、プロポキシ基 (-0.25)、ブトキシ基 (-0.32)、ペントキシ基 (-0.34) 等が挙げられ、これらは何れも一般式 [T] の化合物の置換基として有用である。

【0096】 n は1或いは2を表し、 X_T^{n-} で表されるアニオンとしては、例えば塩化物イオン、臭化物イオン、ヨウ化物イオン等のハロゲンイオン、硝酸、硫酸、過塩素酸等の無機酸の酸根、スルホン酸、カルボン酸等の有機酸の酸根、アニオン系の活性剤、具体的には p -

トルエンスルホン酸アニオン等の低級アルキルベンゼンスルホン酸アニオン、p-ドデシルベンゼンスルホン酸アニオン等の高級アルキルベンゼンスルホン酸アニオン、ラウリルスルフェートアニオン等の高級アルキル硫酸エステルアニオン、テトラフェニルボロン等の硼酸系アニオン、ジ-2-エチルヘキシルスルホサクシネートアニオン等のジアルキルスルホサクシネートアニオン、セチルポリエテノキシサルフェートアニオン等の高級脂肪酸アニオン、ポリアクリル酸アニオン等のポリマーに酸根のついたもの等を挙げることができる。

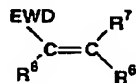
【0097】上記4級オニウム化合物は公知の方法に従って容易に合成でき、例えば上記テトラソリウム化合物はChemical Reviews vol. 55 p. 335~483に記載の方法を参考にできる。

【0098】次に下記一般式(A)~(D)で表される化合物やヒドロキシルアミン、アルカノールアミン、フタル酸アンモニウムも挙げられる。

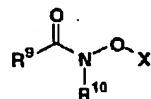
【0099】

【化14】

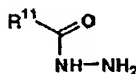
一般式(A)



一般式(B)



一般式(C)



一般式(D)



【0100】一般式(A)で表される化合物について説明する。前記一般式(A)において、EWDは電子吸引性基を表し、R⁶、R⁷およびR⁸はそれぞれ水素原子または1価の置換基を表す。但し、R⁷およびR⁸のうちの少なくとも1つは1価の置換基である。ここにEWDで表される電気吸引性基とはハメットの置換基定数σ_pが正の値を取りうる置換基のことであり、具体的には、シアノ基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルバモイル基、スルファモイル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、ニトロ基、ハ

ロゲン原子、パーフルオロアルキル基、アシル基、ホルミル基、ホスホリル基、カルボキシ基（またはその塩）、スルホ基（またはその塩）、飽和もしくは不飽和のヘテロ環基、アルケニル基、アルキニル基、アシルオキシ基、アシルチオ基、スルホニルオキシ基、またはこれら電子吸引性基で置換されたアリール基等が挙げられる。これらの基は置換基を有していてもよい。具体的化合物としては、例えば、米国特許第5,545,515号に開示された化合物が挙げられる。

10 【0101】一般式(B)で表される化合物について説明する。前記一般式(B)において、R⁹は水素原子、アルキル基、アルケニル基、アルコキシ基、アルキルチオ、アミド基、アリール基、アラールキル基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アニリノ基、ヘテロ環基、ヘテロ環オキシ基またはヘテロ環チオ基を表すが、アルキル基であるのが好ましく、メチル基、エチル基であるのがより好ましい。

【0102】R¹⁰は水素原子、アルキル基、アルケニル基、アルコキシ基、アルキルチオ、アミド基、アリール基、アラールキル基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アニリノ基、ヘテロ環基、ヘテロ環オキシ基、ヘテロ環チオ基、ヒドラジノ基、アルキルアミノ基、スルホニルアミノ基、ウレイド基、オキシカルボニルアミノ基、アルキニル基または無置換のアミノ基を表すが、アリール基、ヘテロ環基、ヘテロ環オキシ基、ヘテロ環チオ基であるのが好ましく、さらに好ましくはヘテロ環オキシ基、ヘテロ環チオ基である。ヘテロ環オキシ基として具体的には、ピリジルオキシ基、ピリミジルオキシ基、インドリルオキシ基、ベンゾチアゾリルオキシ基、ベンズイミダゾリルオキシ基、フリルオキシ基、チエニルオキシ基、ピラゾリルオキシ基、イニダゾリルオキシ基、フリルチオ基、チエニルチオ基、ピラゾリルチオ基、イニダゾリルチオ基等が挙げられる。R¹⁰として好ましくはピリジルオキシ基、チエニルオキシ基である。

【0103】Xは水素原子、アルキル基、カルバモイル基またはオキシカルボニル基を表す。Xは水素原子であるのが好ましい。R⁹とR¹⁰とが結合して5員から7員の環を形成してもよい。具体的化合物としては、例えば、米国特許第5,545,507号に開示された化合物が挙げられる。

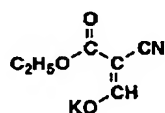
40 【0104】一般式(C)で表される化合物について説明する。前記一般式(C)において、R¹¹はアルキル基、アルケニル基、アルコキシ基、アルキルチオ、アミド基、アリール基、アラールキル基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アニリノ基またはヘテロ環基を表すが、アリール基、ヘテロ環基、ヘテロ環オキシ基、ヘテロ環チオ基であるのが好ましい。より好ましくはヘテロ環オキシ基、ヘテロ環チオ基である。ヘテロ環オキシ基として具体的には、ピリジルオキシ基、ピリミジルオキシ基、インドリルオキシ基、ベンゾチアゾリルオキシ基、

31

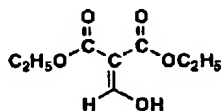
ベンズイミダゾリルオキシ基、フリルオキシ基、チエニルオキシ基、ピラゾリルオキシ基、イニダゾリルオキシ基等が挙げられる。ヘテロ環チオ基として具体的にはピリジルチオ基、ピリミジルチオ基、インドリルチオ基、ベンゾチアゾリルチオ基、ベンズイミダゾリルチオ基、フリルチオ基、チエニルチオ基、ピラゾリルチオ基、イニダゾリルチオ基等が挙げられる。R¹¹として好ましくはピリジルオキシ基、チエニルオキシ基である。具体的化合物としては例えば米国特許第5,558,983号に開示された化合物が挙げられる。

【0105】一般式(D)で表される化合物について説明する。前記一般式(D)において、R¹¹はベンツヒドロール核、ジフェニルフォスフィン核、トリフェニルメタン核、N,N'-ジアルキルピペラジン核、3-ピロリン核、キサンテン核、9,10-ジヒドロアントラ

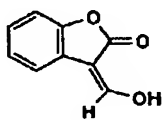
A1



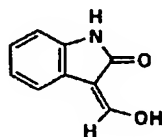
A3



A5



A7



【0108】

【化16】

32

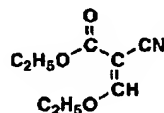
セン核、9-ヒドロキシフルオレン核、アリルーベーターケトエステル核、アルデヒド核、アルキルーベーターケトエステル核、オキシム核、アミドオキシム核、ベンズアルデヒドオキシム核、アセトフェノンオキシム核、カプロラクタムオキシム核、エチルベンゾイルアセテート核、ピバルデヒド核または、エチルイソブチルアセテート核を表す。具体的化合物としては、例えば、米国特許第5,637,449号に開示された化合物が挙げられる。

10 【0106】以下に本発明の一般式(A)~(D)で表される化合物(硬調化剤)の具体例を挙げるが、本発明はこれらに限定されるものではない。

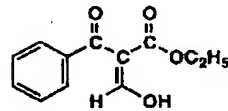
【0107】

【化15】

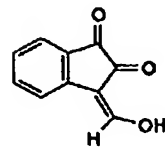
A2



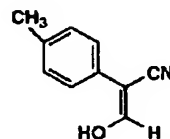
A4



A6



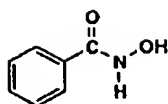
A8



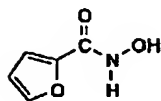
B1 33

【0109】

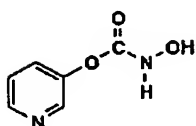
【化17】



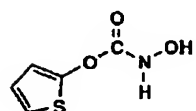
B2



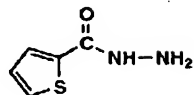
B3



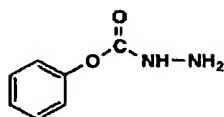
B4



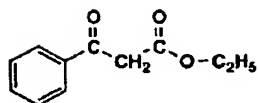
C1



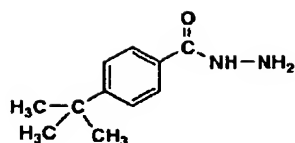
C3



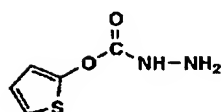
D1



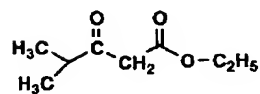
C2



C4



D2



【0110】一般式 (A) ~ (D) で表される化合物の添加量としては、銀1モルあたり 1×10^{-6} ~ 1モルであるのが好ましく、 1×10^{-5} ~ 5×10^{-1} モルであるのが特に好ましい。

【0111】本発明の熱現像感光材料には、還元剤を内蔵させるのが好ましい。好適な還元剤の例は、米国特許第3,770,448号、同3,773,512号、同3,593,863号、及びResearch Disclosure第17029及び29963に記載され

ており、次のものが挙げられる。

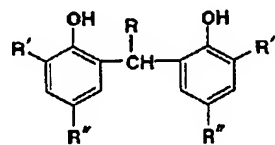
【0112】アミノヒドロキシシクロアルケノン化合物（例えば、2-ヒドロキシ-3-ピペリジノ-2-シクロヘキセノン）；還元剤の前駆体としてアミノレダクトン類（reductones）エステル（例えば、ピペリジノヘキソースレダクトンモノアセテート）；N-ヒドロキシ尿素誘導体（例えば、N-p-メチルフェニル-N-ヒドロキシ尿素）；アルデヒド又はケトンのヒドラゾン類（例えば、アントラセンアルデヒドフェニルヒ

ドラゾン) ; ホスファアミドフェノール類 ; ホスファアミドアニリン類 ; ポリヒドロキシベンゼン類 (例えば、ヒドロキノン、*t*-ブチル-ヒドロキノン、イソプロピルヒドロキノン及び (2, 5-ジヒドロキシーフェニル) メチルスルホン) ; スルフヒドロキサム酸類 (例えば、ベンゼンスルフヒドロキサム酸) ; スルホンアミドアニリン類 (例えば、4-(*N*-メタンスルホンアミド) アニリン) ; 2-テトラゾリルチオヒドロキノン類 (例えば、2-メチル-5-(1-フェニル-5-テトラゾリルチオ) ヒドロキノン) ; テトラヒドロキノキサリン類 (例えば、1, 2, 3, 4-テトラヒドロキノキサリン) ; アミドオキシム類 ; アジン類 ; 脂肪酸カルボン酸アリールヒドラザイド類とアスコルビン酸の組み合わせ ; ポリヒドロキシベンゼンとヒドロキシルアミンの組み合わせ ; レダクトン及び/又はヒドラジン ; ヒドロキサム酸類 ; アジン類とスルホンアミドフェノール類の組み合わせ ; α -シアノフェニル酢酸誘導体 ; ビス- β -ナフトールと 1, 3-ジヒドロキシベンゼン誘導体の組み合わせ ; 5-ピラゾロン類 ; スルホンアミドフェノール還元剤 ; 2-フェニルインダン-1, 3-ジオン等 ; クロマン ; 1, 4-ジヒドロピリジン類 (例えば、2, 6-ジメトキシ-3, 5-ジカルボエトキシ-1, 4-ジヒドロピリジン) ; ビスフェノール類 (例えば、ビス (2-ヒドロキシ-3-*t*-ブチル-5-メチルフェニル) メタン、ビス (6-ヒドロキシ-*m*-トリ) メシトール (*mesitol*)、2, 2-ビス (4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル) プロパン、4, 4-エチリデン-ビス (2-*t*-ブチル-6-メチルフェノール))、紫外線感応性アスコルビン酸誘導体 ; ヒンダードフェノール類 ; 3-ピラゾリドン類。中でも特に好ましい還元剤は、ヒンダードフェノール類である。ヒンダードフェノール類としては、下記一般式 (A') で表される化合物が挙げられる。

【0113】

【化18】

一般式(A')



【0114】式中、Rは水素原子、又は炭素原子数1~10のアルキル基 (例えば、-C₄H₉、2, 4, 4-トリメチルペンチル) を表し、R' 及びR'' は、各々炭素原子数1~5のアルキル基 (例えば、メチル、エチル、*t*-ブチル) を表す。

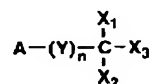
【0115】本発明の熱現像感光材料には、酸化剤を含有するのが好ましい。本発明に用いられる酸化剤は、保存時のカブリを低減するものならばどのような酸化剤であってもよい。このような酸化剤としては、好ましく

は、例えば、特開昭50-119624号、同50-120328号、同51-121332号、同54-58022号、同56-70543号、同56-99335号、同59-90842号、同61-129642号、同62-129845号、特開平6-208191号、同7-5621号、同7-2781号、同8-15809号、米国特許第5, 340, 712号、同第5, 369, 000号、同第5, 464, 737号、同第3, 874, 946号、同第4, 756, 999号、同第5, 340, 712号、欧州特許第605981A1号、同622666A1号、同631176A1号、特公昭54-165号、特開平7-2781号、米国特許第4, 180, 665号および同第4, 442, 202号に記載されている化合物等を用いることができるが、好ましくは下記一般式 (I) で表されるポリハロゲン化合物である。

【0116】

【化19】

一般式(I)



【0117】式中、Aは脂肪族基、芳香族又は複素環基を表し、X₁、X₂、X₃はそれぞれ水素原子、または電子吸引基を表し、同一でも異なっても良い。Yは2価の連結基を表す。nは0又は1を表す。

【0118】本発明において酸化剤の添加量は、銀1モル当たり1×10⁻⁴~1モルであるのが好ましく、1×10⁻³~0.5モルであるのがより好ましい。

【0119】本発明の熱現像感光材料の画像記録層側の少なくとも1層には、脂肪酸及びその誘導体を含有させることが好ましく、その脂肪酸としては、例えば、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、ベヘン酸、オレイン酸、リノール酸、リノレン酸、エライジン酸、また、脂肪酸エステルとしては、例えば、ステアリン酸ブチル、ステアリン酸アミル、ステアリン酸オクチル、パルミチン酸ブチル、ミリスチン酸ブチル、ブトキシエチルステアレート、オレイルオレート、ステアリン酸ブトキシエチルが挙げられる。

【0120】熱現像感光材料の支持体としては、紙、ポリエチレンを被覆した紙、ポリプロピレンを被覆した紙、羊皮紙、布、金属 (例、アルミニウム、銅、マグネシウム、亜鉛) のシートまたは薄膜、ガラス、金属 (例、クロム合金、スチール、銀、金、白金) で被覆したガラスおよびプラスチックフィルムが用いられる。支持体の用いられるプラスチックの例には、ポリアルキルメタクリレート (例、ポリメチルメタクリレート)、ポリエステル (例、ポリエチレンテレフタレート)、ポリビニルアセタール、ポリアミド (例、ナイロン) および

セルロースエステル（例、セルロースニトレート、セルロースアセテート、セルロース、アセテートプロピオネート、セルロースアセテートブチレート）が含まれる。支持体を、ポリマーで被覆してもよい。ポリマーの例には、ポリ塩化ビニリデン、アクリル酸系ポリマー（例、ポリアクリロニトリル、メチルアクリレート）不飽和ジカルボン酸（例、イタコン酸、アクリル酸）のポリマー、カルボキシメチルセルロースおよびポリアクリルアミドが含まれる。コポリマーを用いてもよい。ポリマーで被覆する代わりに、ポリマーを含む下塗り層を設けてもよい。支持体の寸法特性を向上させるには、支持体を低張力下でアニール処理を行なうことが有効である。例えば、特公昭60-22616号、米国特許第2,779,684号、RD第19809、特開平8-211547号、同10-10676号、同10-10677号、同11-47676号、同11-65025号、同11-138628号、同11-138648号、同11-221892号、同11-333922号、同11-333923号等に記載された公知の方法を適宜組み合わせることが好ましい。支持体の熱処理時、好ましくは下塗り層塗布時の張力は $0.4 \sim 80 \text{ N/cm}^2$ 、より好ましくは $2 \sim 60 \text{ N/cm}^2$ 、さらに好ましくは $10 \sim 50 \text{ N/cm}^2$ である。熱処理温度あるいは乾燥温度は、 $70 \sim 220^\circ\text{C}$ 、より好ましくは $80 \sim 200^\circ\text{C}$ であり、さらに好ましくは $90 \sim 190^\circ\text{C}$ である。熱処理時間あるいは乾燥時間は、 $1 \sim 30$ 分が好ましく、より好ましくは $2 \sim 20$ 分であり、さらに好ましくは $3 \sim 15$ 分である。

【0121】本発明における層構成の好ましい例としては、支持体の一方の面上に下引き層を設け、その上に画像記録層を設け、さらにその上に表面保護層を設ける。下引き層（画像記録層側）は2層以上からなることが好ましく、下引き層の総乾燥膜厚は、 $0.2 \sim 5 \mu\text{m}$ が好ましく、 $0.5 \sim 3 \mu\text{m}$ であることがより好ましい。画像記録層の乾燥膜厚は、 $5 \sim 13 \mu\text{m}$ であることが好ましく、 $7 \sim 11 \mu\text{m}$ であることがより好ましい。表面保護層の乾燥膜厚は、 $2 \sim 10 \mu\text{m}$ であることが好ましく、 $4 \sim 8 \mu\text{m}$ であることがより好ましい。表面保護層にはマット剤を含有することが好ましい。マット剤の平均粒径は $1 \sim 10 \mu\text{m}$ が好ましく、 $3 \sim 7 \mu\text{m}$ であることがより好ましい。マット剤としては、公知のフィラーが使用できるが、ポリメチルメタクリレート等の有機質粉末を使用することが好ましい。

【0122】支持体を挟んで画像記録層とは反対側の面

《下引塗布液 a-1》

バインダー樹脂III（表1に記載）の共重合体ラテックス液（固形分30％）

	270g
(C-1)	0.6g
ヘキサメチレン-1, 6-ビス（エチレンウレア）	0.8g
ポリスチレン微粒子（平均粒径 $3 \mu\text{m}$ ）	0.05g

上に下引き層を設け、その上にバックコート層を設け、さらにその上にバックコート表面保護層を設けることが好ましい。下引き層（バックコート層側）は2層以上からなることが好ましく、支持体に最も近い下引き層は、導電性の金属酸化物及び／または導電性ポリマーを含有する帯電防止層であることが好ましい。導電性の金属酸化物としては、Sbで表面処理された SnO_2 が、導電性ポリマーとしてはポリアニリンが好ましい。下引き層の総乾燥膜厚は、 $0.2 \sim 4 \mu\text{m}$ が好ましく、 $0.5 \sim 2 \mu\text{m}$ であることがより好ましい。バックコート層の乾燥膜厚は $2 \sim 10 \mu\text{m}$ であることが好ましく、 $4 \sim 8 \mu\text{m}$ であることがより好ましい。バックコート層にはアンチハレーション染料を含むことが好ましい。バックコート表面保護層の乾燥膜厚は、 $2 \sim 10 \mu\text{m}$ であることが好ましく、 $4 \sim 8 \mu\text{m}$ であることがより好ましい。バックコート表面保護層にはマット剤を含有することが好ましい。マット剤としては、公知のフィラーが使用できるが、ポリメチルメタクリレート等の有機質粉末を使用することが好ましい。マット剤の平均粒径は $1 \sim 10 \mu\text{m}$ が好ましく、 $3 \sim 7 \mu\text{m}$ であることがより好ましい。上記の層構成、膜厚構成をとることで本発明の効果をよりよく発揮することができる本発明の熱現像感光材料を製造する際の塗布液は、全バインダーの65質量％以上がポリマーラテックスであることが好ましく、80質量％以上がポリマーラテックスであることがより好ましい。また溶媒の45質量％以上が水であることが好ましく、60質量％以上が水であることがより好ましい。

【0123】

【実施例】以下、実施例を挙げて本発明を詳細に説明するが、本発明の態様はこれに限定されない。

【0124】実施例1

（下引済みPET支持体の作製）市販の2軸延伸熱固定済みの厚さ $125 \mu\text{m}$ のポリエチレンテレフタレート

（以降、PETと略す）フィルムを用い 180°C 、張力 $1.47 \times 10^5 \text{ Pa}$ で1分間の搬送熱処理を行なった。このPETフィルムのヤング率はMD方向（長さ方向）が $7.5 \times 10^9 \text{ Pa}$ 、TD方向（幅方向）が $7.4 \times 10^9 \text{ Pa}$ であった。この両面に $8 \text{ W/m}^2 \cdot \text{分}$ のコロナ放電処理を施し、一方の面に下記下引塗布液 a-1

を乾燥膜厚 $0.8 \mu\text{m}$ になるように塗設し乾燥させて下引層A-1とし、また反対側の面に下引塗布液 b-1 を乾燥膜厚 $0.8 \mu\text{m}$ になるように塗設し乾燥させて下引層B-1（帯電防止層）とした。

39

40

コロイダルシリカ（平均粒径 $90\ \mu\text{m}$ ）

0.1 g

水で 1 l に仕上げる

《下引塗布液 b-1》

SnO₂/Sb（9/1 質量比、平均粒径 $0.18\ \mu\text{m}$ ）

120 g

バインダー樹脂 III（表 1 に記載）の共重合体ラテックス液（固形分 30%）

270 g

（C-1）

0.6 g

ヘキサメチレン-1,6-ビス（エチレンウレア）

0.8 g

水で 1 l に仕上げる

引き続き、下引層 A-1 及び下引層 B-1 の上表面に、
 $8\ \text{W}/\text{m}^2$ ・分のコロナ放電を施し、下引層 A-1 の上
 には、下記下引上層塗布液 a-2 を乾燥膜厚 $0.9\ \mu\text{m}$
 になる様に下引層 A-2 として、下引層 B-1 の上には

下記下引上層塗布液 b-2 を乾燥膜厚 $0.2\ \mu\text{m}$ になる
 様に帯電防止機能をもつ下引上層 B-2 として塗設し
 た。

《下引上層塗布液 a-2》

バインダー III 樹脂（表 1 に記載）の共重合体ラテックス液（固形分 30%）

50 g

（C-1）

0.2 g

（C-2）

0.2 g

（C-3）

0.1 g

シリカ粒子（平均粒径 $3\ \mu\text{m}$ ）

2.0 g

水で 1 l に仕上げる

《下引上層塗布液 b-2》

バインダー樹脂 III（表 1 に記載）の共重合体ラテックス液（固形分 30%）

140 g

硫酸アンモニウム

0.5 g

（C-4）

12 g

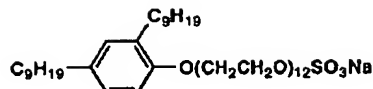
ポリエチレングリコール（質量平均分子量 600）

6 g

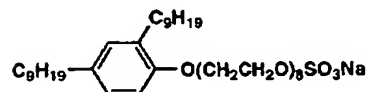
水で 1 l に仕上げる

41

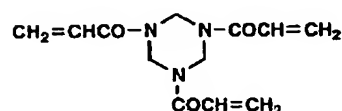
(C-1)



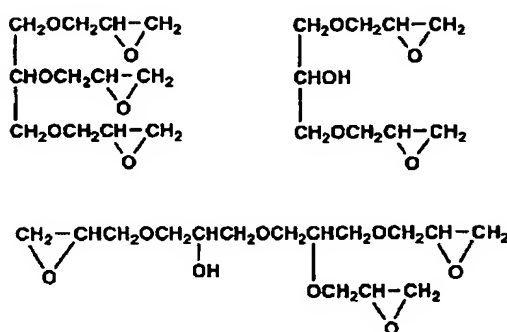
(C-2)



(C-3)



(C-4)



の3種の混合物

【0126】（支持体の熱処理）上記の下引済み支持体の下引乾燥工程において、支持体を140℃で加熱し、その後徐々に冷却した。

【0127】（ハロゲン化銀乳剤Aの調製）水900ml中にイナートゼラチン7.5g及び臭化カリウム10mgを溶解して温度35℃、pHを3.0に合わせた後、硝酸銀74gを含む水溶液370mlと（60/38/2）のモル比の塩化ナトリウムと臭化カリウムと沃化カリウムを硝酸銀に対し等モル、 $\text{K}_2[\text{Ir}(\text{NO})\text{Cl}_5]$ 塩を銀1モル当たり 1×10^{-6} モル及び塩化ロジウム塩を銀1モル当たり 1×10^{-6} モルを含む水溶液370mlとを、pAg7.7に保ちながらコントロールダブルジェット法で添加した。その後4-ヒドロキシ-6-メチル-1,3,3a,7-テトラザインデンを添加し、NaOHでpHを8.0、pAgを6.5に調整することで還元増感を行い平均粒子サイズ0.06μm、単分散度10%、投影直径面積の変動係数8%、【100】面比率87%の立方体沃臭化銀粒子を含む乳剤を得た。この乳剤にゼラチン凝集剤を用いて凝集沈降させ脱塩処理を行い、ハロゲン化銀乳剤Aを得た。

【0128】（ベヘン酸Na溶液の調製）945mlの純水にベヘン酸32.4g、アラキジン酸9.9g、ステアリン酸5.6gを90℃で溶解した。次に高速で攪拌しながら1.5モル/Lの水酸化ナトリウム水溶液98mlを添加した。次に濃硝酸0.93mlを加えた

後、55℃に冷却して30分攪拌させてベヘン酸Na溶液を得た。

【0129】（ベヘン酸銀とハロゲン化銀Aのプレフォーム乳剤の調製）上記のベヘン酸Na溶液に、前記ハロゲン化銀乳剤Aを1.51g添加し、水酸化ナトリウム溶液でpH8.1に調整した後、1モル/Lの硝酸銀溶液147mlを7分間かけて加え、さらに20分攪拌し限外濾過により水溶性塩類を除去した。できたベヘン酸銀は平均粒子サイズ0.8μm、単分散度8%の粒子であった。分散物のフロックを形成後、水を取り除き、更に6回の水洗と水の除去を行った後乾燥させてプレフォーム乳剤を得た。

【0130】（感光性乳剤の調製）できあがったプレフォーム乳剤に、バインダー樹脂I（表1に記載）のメチルエチルケトン/トルエン溶液（17質量%）544gとトルエン107gを徐々に添加して混合した後に、0.5mmサイズZrO₂のビーズミルを用いたメディア分散機により、 2.7×10^7 Paの回転圧で、30℃、10分間の分散処理を行い、感光性乳剤を調製した。

【0131】前記支持体上に以下の各層を両面同時塗布し、熱現像感光材料を作製した。尚、乾燥は60℃、15分間で行った。

【0132】（バック面側塗布）支持体の下引上層B-2の上に以下の組成の液を乾燥膜厚が6μmとなるよう

50

に同時塗布した。

【0133】

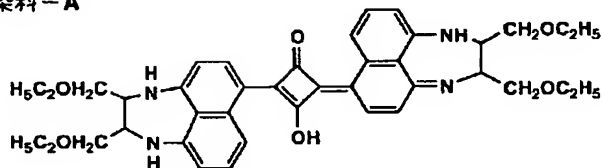
バインダー樹脂II (表1に記載) (10%メチルエチルケトン溶液)

	15 g
染料-A	0.007 g
染料-B	0.007 g
マット剤：単分散度15%平均粒子サイズ5 μ m単分散シリカ	0.09 g
マット剤：単分散度15%平均粒子サイズ15 μ m単分散シリカ	0.02 g
C_8F_{17} (CH ₂ CH ₂ O) ₁₂ C ₈ F ₁₇	0.05 g
C_8F_{17} -C ₆ H ₄ -SO ₃ Na	0.01 g
ステアリン酸	0.1 g

【0134】

【化21】

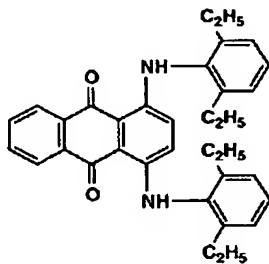
染料-A



【0135】 (バック層表面保護層の塗布) バックコート層の上に以下の組成の液を乾燥膜厚が3.5 μ mとなるように同時塗布した。

【0136】

染料-B



セルロースアセテートブチレート	15 g
(10%メチルエチルケトン溶液)	
マット剤：単分散度15%平均粒子サイズ5 μ m単分散シリカ	0.5 g
(シリカ全質量の1質量%のアルミニウムで表面処理)	
マット剤：単分散度15%平均粒子サイズ15 μ m単分散シリカ	0.04 g
(シリカ全質量の1質量%のアルミニウムで表面処理)	
C_8F_{17} (CH ₂ CH ₂ O) ₁₂ C ₈ F ₁₇	0.05 g
C_8F_{17} -C ₆ H ₄ -SO ₃ Na	0.01 g
ステアリン酸	0.1 g

(感光層面側塗布) 支持体の下引層A-2の上に以下の組成の液を塗布銀量が1.0 g/m²、乾燥膜厚が10.0 μ mになる様に塗布した。

【0137】

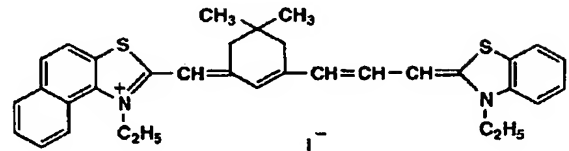
感光性乳剤	240 g
増感色素A (0.1質量%メタノール溶液)	1.7 ml
染料-A	0.05 g
ピリジニウムプロミドプロミド (6質量%メタノール溶液)	3 ml
臭化カルシウム (0.1質量%メタノール溶液)	1.7 ml
酸化剤-1 (10質量%メタノール溶液)	1.2 ml

45	46
2-4-クロロベンゾイル安息香酸 (12質量%メタノール溶液)	9.2 ml
2-メルカプトベンズイミダゾール (1質量%メタノール溶液)	11 ml
化合物A	0.1 g
化合物B	0.1 g
ポリメチルメタアクリレート (20質量%メチルエチルケトン溶液)	10 g
トリプロモメチルスルホキノリン (5質量%メタノール溶液)	17 ml
ヒドラジン誘導体 (表1に記載の化合物)	0.4 g
硬調化剤 (表1に記載の化合物)	0.3 g
フタラジン	0.6 g
4-メチルフタル酸	0.25 g
テトラクロロフタル酸	0.2 g
マツト剤: 単分散度15%平均粒子サイズ5 μ m単分散シリカ (シリカ全質量の1質量%のアルミニウムで表面処理)	0.3 g
還元剤-1 (20質量%メタノール溶液)	20.5 ml
イソシアネート化合物 (モーベイ社製、Desmodur N3300)	0.5 g
ステアリン酸	0.5 g
ステアリン酸ブチル	0.5 g
α -アルミナ (モース硬度9)	0.5 g

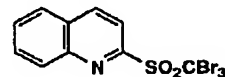
【0138】

【化22】

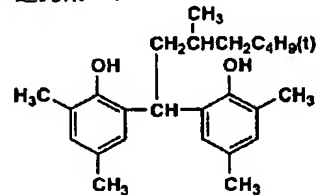
増感色素A



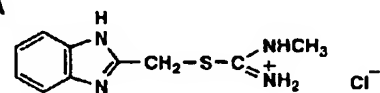
酸化剤-1



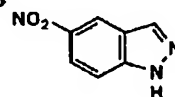
還元剤-1



化合物A



化合物B



【0139】(表面保護層)以下の組成の液を感光層の上に乾燥膜厚が6 μ mとなるよう同時塗布した。

アセトン	5 g
メチルエチルケトン	21 g
セルロースアセテートブチレート	2.3 g
メタノール	7 g
フタラジン	0.25 g
還元剤-1 (20質量%メタノール溶液)	10 ml
マット剤: 単分散度15%平均粒子サイズ5 μ m単分散シリカ (シリカ全質量の1質量%のアルミニウムで表面処理)	0.5 g
マット剤: 単分散度15%平均粒子サイズ20 μ m単分散シリカ (シリカ全質量の1質量%のアルミニウムで表面処理)	0.04 g
CH ₂ =CHSO ₂ CH ₂ CH ₂ OCH ₂ CH ₂ SO ₂ CH=CH ₂	0.035 g
フッ素系界面活性剤: C ₁₂ F ₂₁ , (CH ₂ CH ₂ O) ₁₀ C ₁₂ F ₂₁	0.01 g
C ₈ F ₁₇ -C ₆ H ₄ -SO ₃ Na	0.01 g
ステアリン酸	0.1 g
ステアリン酸ブチル	0.1 g
α -アルミナ (モース硬度9)	0.1 g

塗膜形成した後の試料を用い、バインダーを除去した後、レプリカ法で電子顕微鏡観察して測定したところ、有機銀粒子は、長軸径0.5 \pm 0.05 μ m、短軸径0.4 \pm 0.05 μ m、厚み0.01 μ mの平板状粒子が全有機銀粒子の90%である単分散度5%の粒子であった。

【0141】上記で作製した熱現像感光材料を、暗室内で30cm幅で50mの長さ切断して内径10cmのボール紙でできたコアに巻き付けロール形状の試料を作製した。さらに暗室内で作製した試料を60cm \times 2m

【0140】

の包装材料で巻いた。

【0142】実施例2

実施例1と同様にして作製した下引済みPET支持体に以下の各層両面同時塗布し、熱現像感光材料を作製した。なお、乾燥は60 $^{\circ}$ C、15分間で行なった。

【0143】(バック面側塗布) 支持体の下引上層B-2層の上に以下の組成の液を乾燥膜厚が6 μ mとなるように同時塗布した。

【0144】

バインダー樹脂II (表1に記載) のラテックス (10質量%水溶液)

	15 g
染料-A	0.007 g
染料-B	0.007 g
マット剤: 単分散度15%平均粒子サイズ5 μ m単分散シリカ	0.09 g
マット剤: 単分散度15%平均粒子サイズ17 μ m単分散シリカ	0.01 g
ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム	0.05 g
ステアリン酸	0.1 g

(バック層表面保護層の塗布) バックコート層の上に以

下の組成の液を乾燥膜厚が3.5 μ mとなるように同時

【0145】

ポリビニルアルコール (10質量%水溶液)	15 g
マット剤: 単分散度15%単分散平均粒子サイズ5 μ mシリカ (シリカ全質量の1質量%のアルミニウムで表面処理)	0.5 g
マット剤: 単分散度15%単分散平均粒子サイズ15 μ mシリカ (シリカ全質量の1質量%のアルミニウムで表面処理)	0.04 g
ステアリン酸	0.1 g

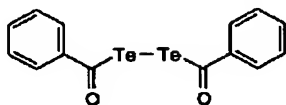
(感光層面側塗布) 支持体の下引層A-2の上に以下の組成の液を塗布銀量が1.0g/m²、乾燥膜厚が1

0.0 μ mになる様に塗布した。

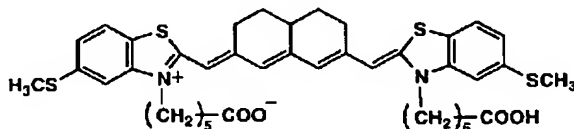
【0146】(ハロゲン化銀粒子Bの調製) 水700m

1にフタル化ゼラチン22gおよび臭化カリウム30mgを溶解して温度40℃にてpHを5.0に合わせた後、硝酸銀18.6gを含む水溶液159mlと臭化カリウムを含む水溶液をpAg7.7に保ちながらコントロールダブルジェット法で60分間かけて添加した。K₂[IrCl₆]を8×10⁻⁶モル/Lと臭化カリウムを1モル/Lで含む水溶液をpAg7.7に保ちながらコントロールダブルジェット法で30分間かけて添加した。その後pH5.9、pAg8.0に調整した。得られたハロゲン化銀粒子Bは、平均粒子サイズ0.07μm、10 投影面積直径の変動係数8%、(100)面積率86%の立方体粒子であった。

【0147】上記ハロゲン化銀粒子Bを温度60℃に昇
テル化合物-1



増感色素B



【0149】(有機酸銀微結晶分散物の調製)ベヘン酸40g、ステアリン酸7.3g、蒸留水500mlを90℃で15分間混合し、激しく攪拌しながら1モル/LのNaOH水溶液187mlを15分間かけて添加し、1モル/Lの硝酸水溶液61mlを添加して50℃に降温した。次に、1モル/Lの硝酸銀水溶液124mlを添加してそのまま30分間攪拌した。その後、吸引濾過で固形分を濾過し、濾水の伝導度が30μS/cmになるまで固形分を水洗した。こうして得られた固形分は、乾燥させないでウェットケーキとして取り扱い、乾燥固形分34.8g相当のウェットケーキに対して、ポリビニルアルコール12gおよび水150mlを添加し、良く混合してスラリーとした。平均直径0.5mmのジルコニアビーズ840gを用意してスラリーと一緒にベッセルに入れ、分散機(1/4G-サンドグラインダーミ
40 ル:アイメックス(株)社製)にて5時間分散し、体積加重平均1.5μmの有機酸銀微結晶分散物を得た。粒子サイズの測定は、Malvern Instruments Ltd.製MasterSizer Xにて行った。

【0150】(固体微粒子分散物の調製)テトラクロロ

有機酸銀微結晶分散物

ハロゲン化銀粒子B

バインダー樹脂I(表1に記載)固形分として

還元剤-1

0.95モル

0.05モル

430g

98g

温して、銀1モル当たり8.5×10⁻⁵モルのチオ硫酸ナトリウム、1.1×10⁻⁵モルの2,3,4,5,6-ペンタフロロフェニルジフェニルスルフィンセレンド、2×10⁻⁶モルのテル化合物-1、3.3×10⁻⁶モルの塩化金酸、2.3×10⁻⁴モルのチオシアン酸を添加して、120分間熟成した。その後、温度を50℃にして8×10⁻⁴モルの増感色素Bを攪拌しながら添加し、更に、3.5×10⁻²モルの沃化カリウムを添加して30分間攪拌し、30℃に急冷してハロゲン化銀乳
10 剤Bを調製した。

【0148】

【化23】

フタル酸、4-メチルフタル酸、1,1-ビス(2-ヒドロキシ-3,5-ジメチルフェニル)-3,5,5-トリメチルヘキサン、フタラジン、トリプロモメチルスルホキノリンについて固体微粒子分散物を調製した。

【0151】テトラクロロフタル酸に対して、ヒドロキシプロピルセルロース0.81gと水94.2mlとを添加して良く攪拌してスラリーとして10時間放置した。その後、平均直径0.5mmのジルコニアビーズを100mlとスラリーとと一緒にベッセルに入れて有機酸銀微結晶分散物の調製に用いたものと同じ型の分散機で5時間分散してテトラクロロフタル酸の固体微結晶分散物を得た。固体微粒子の粒子サイズは70質量%が1.0μm以下であった。

【0152】その他の素材については所望の平均粒径を得るために適宜分散剤の使用量および分散時間を変更して、固体微粒子分散物を得た。

【0153】(乳剤層塗布液の調製)先に調製した有機酸銀微結晶分散物に対して下記の各組成物を添加して乳剤塗布液を調製した。

【0154】

51	52
トリプロモメチルスルホニルベンゼン	12 g
ヒドラジン誘導体 (表 1 に記載の化合物)	1.5 g
硬調化剤 (表 1 に記載の化合物)	1.5 g
フタラジン	9.2 g
4-メチルフタル酸	7 g
テトラクロロフタル酸	5 g
マツト剤: 単分散度 15 % 平均粒子サイズ 5 μ m 単分散シリカ	2.0 g
(シリカ全質量の 1 質量% のアルミニウムで表面処理)	
ステアリン酸	0.5 g
ステアリン酸ブチル	0.5 g
α -アルミナ (モース硬度 9)	0.5 g

(表面保護層) 以下の組成の液を感光層の上になるよう
同時塗布した。 【0155】

水	26 g
ベンジルメタクリレート/エチルアクリレート/アクリロニトリル/ メタクリル酸=3/3/2/2 (Tg=45℃)	2.3 g
フタラジン	0.25 g
還元剤-1	10 g
マツト剤: 単分散度 15 % 単分散平均粒径 5 μ m シリカ	0.5 g
(シリカ全質量の 1 質量% のアルミニウムで表面処理)	
マツト剤: 単分散度 15 % 単分散平均粒径 20 μ m シリカ	0.04 g
(シリカ全質量の 1 質量% のアルミニウムで表面処理)	
$C_8F_{17}-C_6H_4-SO_3Na$	0.02 g
ステアリン酸	0.1 g
ステアリン酸ブチル	0.1 g
α -アルミナ (モース硬度 9)	0.1 g

塗膜形成した後の試料を用い、バインダーを除去した後
に、レプリカ法で電子顕微鏡観察して測定したところ、
有機銀粒子は、長軸径 0.5 \pm 0.05 μ m、短軸径 0.4 \pm 0.05 μ m、厚み 0.01 μ m の平板状粒子
が全有機銀粒子の 90 % である単分散度 5 % の粒子であ
った。

【0156】上記で作製した熱現像感光材料を、暗室内
で 30 cm 幅で 50 m の長さ に 切断して 内径 10 cm の
ボール紙でできたコアに巻き付けロール形状の試料を作
製した。さらに暗室内で作製した試料を 60 cm \times 2 m
の包装材料で巻いた。

【0157】《露光及び現像処理》実施例 1 及び 2 で作
製した試料 1 ~ 22 を、780 nm の半導体レーザーを
搭載したイメージセッター機であるサイテックス社製 D
o l e v 2 d r y を用いて 300 線 で 5 % 刻みで露光
量変化させるように網点を露光し、110℃で15秒の
プレヒート部を通過させた後、オープン中で水平搬送を
行ないつつ 120℃で15秒の熱現像を行った。その
際、露光及び現像は 23℃、50% RH に調湿した部屋
で行った。この時、熱現像処理機中の最長非接触搬送長
は 18 cm であった。また熱現像処理機の搬送速度は表
2 に記載の値であった。

【0158】(ガンマ γ) 特性曲線の濃度 0.3 と 3. 50

0 を結ぶ直線の傾きを脚切れを表す階調 (γ) とした。

【0159】(Dmax) 得られた画像の評価を濃度計
により行ない、最高濃度部の値を Dmax とした。

【0160】(カブリ) 得られた画像の評価を濃度計に
より行ない、最低濃度部の値を Dmin (カブリ) とし
た。

【0161】(黒ボツ) 得られた画像の黒ボツの個数を
目視でカウントした。

【0162】(接着性) フィルム上にセロテープ (登録
商標) をはり、基盤目上に傷を入れ、テープ剥離後には
がれた部分の面積比率を求め、5 段階で評価した。

【0163】

5 : 剥離部分 0 %
4 : 剥離部分 1 ~ 33 %
3 : 剥離部分 34 ~ 66 %
2 : 剥離部分 67 % ~ 99 %
1 : 剥離部分 100 %。

【0164】尚、試料 18 は、PET フィルムを搬送熱
処理する際の張力を 9.8 $\times 10^4$ Pa (= 10.0 k
g/cm²) に、画像記録層中のバインダー樹脂 I 及び
下引層中のバインダー樹脂 II を表 1 のように変更した以
外は試料 1 と同様にして作製した。

【0165】結果を表 2 に示す。

【0166】

【表1】

試料 No.	感材の種類	ヒドラジン 誘導体	硬調化剤	画像記録層中の バインダー樹脂 I (質量比率)	バックコート層中の バインダー樹脂 II	下引き層中の バインダー樹脂 III
1	実施例 1	H-1-1	A 1	H/A=70/30	J/A=90/10	D
2	実施例 1	H-1-1	A 1	H/B=70/30	J/B=90/10	D
3	実施例 1	H-1-1	A 1	H/D=70/30	J/D=90/10	D
4	実施例 1	H-1-1	A 1	H/F=70/30	J/F=90/10	D
5	実施例 1	H-1-1	A 1	H/B=70/30	J/B=90/10	G
6	実施例 1	H-1-1	A 1	H/B=70/30	J/B=90/10	B
7	実施例 1	H-2-1	A 1	H/A=70/30	J/A=90/10	D
8	実施例 1	H-3-1	A 1	H/A=70/30	J/A=90/10	D
9	実施例 1	H-4-1	A 1	H/A=70/30	J/A=90/10	D
10	実施例 1	H-1-1	B 1	H/A=70/30	J/A=90/10	D
11	実施例 1	H-1-1	C 1	H/A=70/30	J/A=90/10	D
12	実施例 1	H-1-1	D 1	H/A=70/30	J/A=90/10	D
13	実施例 2	H-1-1	A 1	E/A=70/30	K/A=90/10	D
14	実施例 2	H-1-1	A 1	E/B=70/30	K/B=90/10	D
15	実施例 2	H-1-1	A 1	E/D=70/30	K/D=90/10	D
16	実施例 2	H-1-1	A 1	I/F=70/30	K/F=90/10	D
17	実施例 1	H-1-1	A 1	H/C=70/30	J/C=90/10	D
18	実施例 1	H-1-1	A 1	H/E=70/30	J/E=90/10	D
19	実施例 1	H-1-1	A 1	H/G=70/30	J/G=90/10	D
20	実施例 1	なし	なし	H/C=70/30	J/F=90/10	D
21	実施例 1	H-1-1	A 1	H/A=70/30	J/A=90/10	D
22	実施例 1	H-1-1	A 1	H/A=70/30	J/A=90/10	D

【0167】

【表2】

試料 No.	感材の種類	黒ボツ	カブリ	Dmax	γ	接着性 (画像記録層側)	接着性 (バックコート層側)	搬送速度 mm/sec	備 考
1	実施例 1	2	0.05	4.5	15.0	3.5	4	35	本発明
2	実施例 1	2	0.05	4.2	14.8	5	5	35	本発明
3	実施例 1	3	0.06	4.0	14.6	5	5	35	本発明
4	実施例 1	3	0.07	4.0	14.6	3.5	4	35	本発明
5	実施例 1	2	0.05	4.2	14.7	4.5	4.5	35	本発明
6	実施例 1	2	0.05	4.2	14.7	5	5	35	本発明
7	実施例 1	3	0.06	4.3	14.8	3.5	4	35	本発明
8	実施例 1	2	0.06	4.5	15.0	3.5	4	35	本発明
9	実施例 1	3	0.05	4.4	14.9	3.5	4	35	本発明
10	実施例 1	3	0.06	4.3	14.7	3.5	4	35	本発明
11	実施例 1	3	0.06	4.3	14.7	3.5	4	35	本発明
12	実施例 1	3	0.07	4.2	14.5	3.5	4	35	本発明
13	実施例 2	0	0.03	4.8	15.3	4	4.5	35	本発明
14	実施例 2	1	0.03	4.6	15.1	5	5	35	本発明
15	実施例 2	1	0.04	4.4	15.0	5	5	35	本発明
16	実施例 2	2	0.05	4.4	15.0	4	4.5	35	本発明
17	実施例 1	10	0.11	3.5	12.5	2	2	35	比較
18	実施例 1	14	0.11	3.3	12.0	2	2	35	比較
19	実施例 1	20	0.1	3.1	11.8	2	2	35	比較
20	実施例 1	2	0.1	2.1	8.3	2	4	35	比較
21	実施例 1	15	0.11	4.4	14.9	3	4	20	比較
22	実施例 1	3	0.05	3.3	12.4	3.5	4	45	比較

【0168】表1で使用したバインダーを下記に示す。

A: -SO₃Na 含有ポリウレタン (ジフェニルメタンジイソシアネート/ネオペンチルグリコール/アジピン酸/1,6ヘキサジオール=13/16/40/31 (モル%): Tg=-22℃)

B: ポリカプロラクトン含有ポリウレタン (ジフェニルメタンジイソシアネート/ネオペンチルグリコール/シクロヘキサジメタノール/イソフタル酸/フタル酸/エチレングリコール/ポリカプロラクトン=13/16

/14/14/8/2/33 (モル%): Tg=23℃)

C: -SO₃Na 含有シクロヘキサジメタノール含有ポリウレタン (ジフェニルメタンジイソシアネート/ネオペンチルグリコール/シクロヘキサジメタノール/イソフタル酸/フタル酸/エチレングリコール=11/22/22/28/14/3を原料とするポリウレタン: Tg=70℃)

D: -SO₃Na 含有アクリル樹脂 (2-ヒドロキシエ

チルメタクリレート／メチルメタクリレート＝50／50（モル％）：T_g＝40℃

E：－SO₃Na含有アクリル樹脂（2－ヒドロキシエチルメタクリレート／メチルメタクリレート＝25／75（モル％）：T_g＝70℃）

F：－SO₃Na含有ポリエステル（商品名バイロン530／東洋紡製：T_g＝5℃）

G：ポリエステル（商品名バイロン200／東洋紡製：T_g＝70℃）

H：－SO₃K含有ポリビニルブチラール（T_g＝65℃）

I：ラクスター3307B（大日本インキ化学工業製：T_g＝13℃）

J：セルロースアセテートブチレート（T_g＝140℃）

K：－SO₃Na含有アクリル樹脂（フェニルメタクリレート／4－ヒドロキシフェニルメタクリルアミド／3－シアノフェニルメタクリルアミド＝30／40／30（モル％）であるアクリル樹脂：T_g＝110℃）表2から、本発明の試料は、黒ボツやカブリが良好で接着性に優れ、D_{max}が高く硬調な熱現像感光材料であることが判る。

【0169】

【発明の効果】本発明により、黒ボツやカブリが良好で接着性に優れ、D_{max}が高く硬調な熱現像感光材料が得られる。